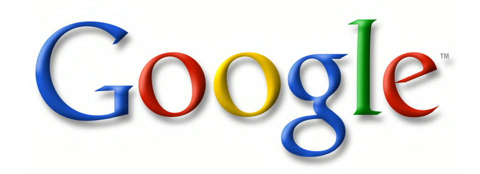


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

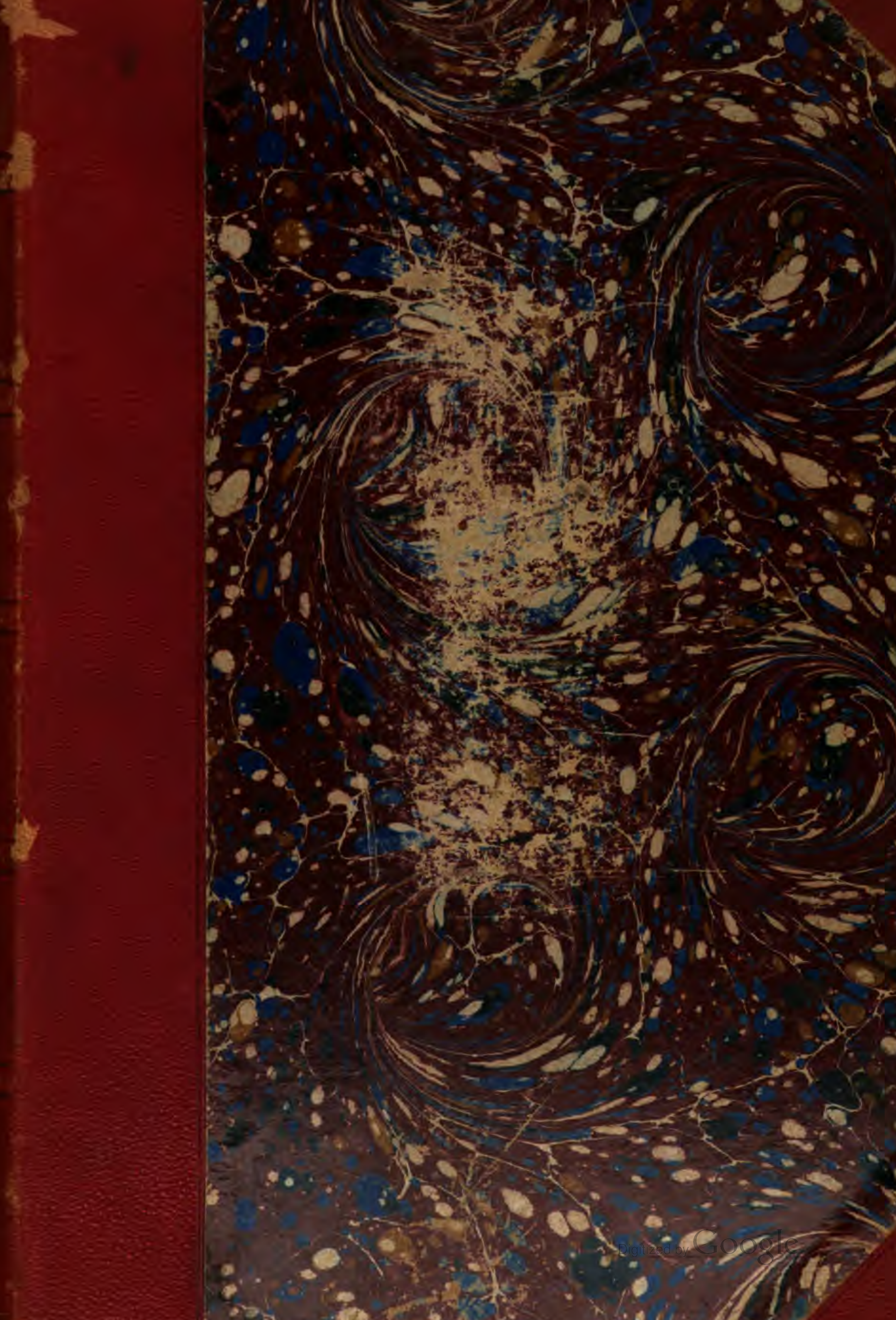
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/


Digitized by Google

Phys 201.



Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google


Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

HANDBUCH DER PHYSIK

ZWEITE AUFLAGE

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Prof. Dr. F. AUERBACH-Jena, Dr. A. BEMPORAD-Catania, Prof. Dr. F. BRAUN-Strassburg, Prof. Dr. E. BRODHUN-Charlottenburg, Prof. Dr. M. CANTOR-Würzburg, Prof. Dr. S. CZAPSKI-Jena, Prof. Dr. TH. DES COUDRES-Leipzig, Prof. Dr. P. DRUDE†-Berlin, Prof. Dr. P. DUDEN-Höchst a. Main, Dr. O. EPPENSTEIN-Jena, Prof. Dr. K. EXNER-Innsbruck, Prof. Dr. W. FEUSSNER-Marburg, Dr. H. GERDIEN-Göttingen, Prof. Dr. L. GRAETZ-München, Prof. Dr. G. JÄGER-Wien, Prof. Dr. H. KAYSER-Bonn, Prof. Dr. R. LUTHER-Leipzig, Prof. Dr. F. F. MARTENS-Berlin, Prof. Dr. F. POCKELS-Heidelberg, Dr. K. PULFRICH-Jena, Dr. L. RELLSTAB-Hannover, Dr. M. v. ROHR-Jena, Dr. O. SACKUR-Breslau, R. SCHÜTTAUF-Jena, Prof. Dr. J. STARK-Hannover, Prof. Dr. R. STRAUBEL-Jena, Prof. Dr. K. WAITZ-Tübingen

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. A. WINKELMANN,
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA.

DRITTER BAND.

WÄRME.

MIT 206 ABBILDUNGEN.



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1906

Digitized by Google

Phys 207.05

HARVARD COLLEGE
JAN 29 1907
LIBRARY.

Hayward fund
III

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Artikelverzeichnis nebst Inhaltsangabe zu Band III.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

dieselben zur Festlegung genauer Fixpunkte und bestimmter noch gebräuchlicher Temperaturskalen führten, oder eine kritische Verwertung älterer Beobachtungen ermöglichen.

Das erste Instrument, welches einigermaßen vergleichbare Temperaturschätzungen gestattete, war unstreitig das von GALILEI (nach VIVIANI 1593 erfundene), in Padua jedenfalls vor 1603 in den Vorlesungen benutzte Thermoskop.[1] Später verbesserte GALILEI dieses Instrument, teilte das Steigrohr in 100 Grade, ersetzte das Wasser durch Wein und machte meteorologische und physikalische Beobachtungen, wie aus dem Briefwechsel mit dem venetianischen Edelmanne SAGREDO hervorgeht. Dieser veränderte das Thermometer in Form und Dimensionen, verglich während dreier Jahre drei Exemplare von verschiedener Größe und fand dieselben in vollkommener Übereinstimmung. SANCTORIUS, Professor der Heilkunde in Padua, benützte das *„instrumentum temperamentorum"*, nachdem er das Meßrohr schlangenförmig gewunden, zur Schätzung der Temperatur der Luft und der Körperteile der Fieberkranken, ja sogar zu Versuchen über die von der Sonne und dem Monde ausgestrahlten Wärmemengen.[2]

OTTO VON GUERICKE bog das Meßrohr um und ließ durch einen in den offenen Schenkel eintauchenden Schwimmer die Standänderungen auf einen Zeiger übertragen. Im Jahre 1643 wandte KIRCHER statt Wein (oder mit Säuren vermischtes Wasser) Quecksilber an. PASCAL bemerkte 1643, daß die Angaben vom Luftdrucke abhingen. Pater SCHOTT suchte 1657 diesem Übelstande dadurch abzuhelfen, daß er beide Enden des Meßrohres mit geschlossenen Kugeln versah; er muß somit als der Erfinder des Differentialthermometers angesehen werden.

Wer zuerst statt der Ausdehnung der Luft diejenige einer Flüssigkeit zur Temperaturmessung verwendete und ob GALILEI auch hier den Anfang gemacht hat, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt; jedenfalls bediente sich bereits im Jahre 1631 der Arzt JEAN REY eines auf der Ausdehnung des Wassers beruhenden Thermometers. Nach ANTINORI waren schon 1641 geschlossene Weingeistthermometer vorhanden. GALILEIS Schüler, Großherzog FERDINAND II. von Toskana, hat dieselben, wenn nicht erfunden, jedenfalls wesentlich verbessert; Pater DAVISO gibt 1654 eine genaue Beschreibung derselben. Hiernach hatte das Gefäß die Größe einer Flintenkugel, das Meßrohr war luftfrei und mittels aufgeschmolzener Glastropfen geteilt. Instrumente ähnlicher Art, wie die in den „Saggi di naturali esperienze" beschriebenen, sind 1829 von ANTINORI aufgefunden und 1831 von LIBRI verglichen worden. Sie stimmten in ihren Angaben so gut überein, daß sie nur nach einem und demselben Normalinstrumente graduiert sein können. Da ferner der Eispunkt wie vor 200 Jahren bei $13^1/_2{}^0$ gefunden wurde und die von LUIGI ANTINORI 1657 in Florenz eingerichteten, 16 Jahre umfassenden meteorologischen Beobachtungen dieselbe Mitteltemperatur ergaben, welche in Florenz von 1820—30 beobachtet worden ist, so schließt LIBRI daraus, daß die Angaben dieser Instrumente im Laufe der Zeit keinerlei Änderung erlitten haben. (Dies steht jedoch im Gegensatz zu seitherigen Erfahrungen an neueren Thermometern.) Außer diesen Weingeistthermometern benützten die Mitglieder der Florentiner Akademie bei speziellen Versuchen bereits Quecksilberthermometer, ja sogar ein Maximum-Minimum-Thermometer, ähnlich demjenigen von SIX.

---

[1] Nach CASTELLIS Beschreibung bestand dasselbe zu jener Zeit aus einem Glasgefäß (von der Größe eines Hühnereies), an welches ein ungefähr zwei Spannen langes Rohr von der Weite eines Strohhalmes geschmolzen war. GALILEI erwärmte das Gefäß mit den Händen, tauchte dann das enge Rohr in ein mit Wasser gefülltes Glas und demonstrierte die Zusammenziehung der Luft bei der Abkühlung. — [2] Diesen 1609 begonnenen Anwendungen und der von ihm 1646 gegebenen Beschreibung und Abbildung ist wohl die große Verbreitung dieser ersten Thermometer zu verdanken.

Digitized by Google

Die Endpunkte der Skalen entsprachen ursprünglich den größten Winterkälten und Sommerwärmen, später wurden als Fixpunkte die Temperatur einer Mischung von Eis und Salz und die Blutwärme benützt. Das Volumen eines Grades betrug ungefähr 0,002 bezw. 0,001 und bei empfindlichen 0,0001 des Gefäßvolumens.

Ein solches Thermometer erhielt 1661 die Royal Society in England und BOYLE ließ sofort von seinem Assistenten HOOKE ein ähnliches, aber oben offenes herstellen, bei welchem $1^0 = 0,0001$ des Gefäßvolumens entsprach. Solche offene Thermometer waren in England bis 1740 gebräuchlich und wurden erst durch die von FAHRENHEIT konstruierten, geschlossenen verdrängt. Aus dem Briefwechsel von HUYGENS mit der Royal Society geht hervor, daß HOOKE, dessen Geschicklichkeit sehr anerkannt wird, 1665 zwar mit Beobachtungen über die Konstanz des Eispunktes beschäftigt war, jedoch noch die Kellertemperatur als Fixpunkt benützte. Später begann er die Zählung vom Eispunkte aus, wie aus seiner 1668 erschienenen (1664 von der Zensur genehmigten) Micrographia hervorgeht.

HUYGENS und nicht HALLEY[1] hat zuerst die Konstanz des Siedepunktes des Wassers erkannt, denn 1665 schlägt er der Royal Society vor, den Volumina des Meßrohres und des Gefäßes ein bestimmtes Verhältnis zu geben und die Grade entweder vom Eispunkte oder vom Siedepunkte des Wassers zu zählen, „damit eine Zusendung der Thermometer nicht mehr notwendig sei, um beobachtete Temperaturen zu vergleichen."

DALANCÉ[2] gab 1688 eine Anleitung zur Graduierung der Florentiner Thermometer. Er rät, zwei bestimmte Fixpunkte zu markieren und das Intervall in 20 gleiche Grade zu teilen, als unteren Punkt den Gefrierpunkt des Wassers, als oberen den Schmelzpunkt der Butter zu wählen, empfiehlt aber auch die Temperatur tiefer Keller als Ausgangspunkt zu nehmen. Er konstruierte ferner ein Luftthermometer, indem er das große zu $^1/_4$ mit Quecksilber gefüllte kugelförmige Gefäß eines Heberbarometers zuschmolz. Änderte sich auch bei diesem Instrumente gleichzeitig die Spannung und das Volumen der Luft, so war doch der Einfluß der Luftschwankungen beseitigt.

Ebenfalls in das Jahr 1688 fallen die Untersuchungen HALLEYS über die mittlere scheinbare Ausdehnung des Wassers, des Quecksilbers, des Weingeistes und der Luft zwischen den Temperaturen des gefrierenden und siedenden Wassers. Als thermometrische Substanzen empfiehlt er Luft und Quecksilber, letzteres jedoch nur bedingt, der geringen Ausdehnung wegen. Andererseits macht er noch darauf aufmerksam, daß bei Barometerbeobachtungen auch die Temperatur gemessen werden müsse.

Auch NEWTON hatte, einer beiläufigen Bemerkung zufolge, schon 1680 die Wärme des siedenden Wassers als konstant angesehen, aber erst 1701 berichtete er über seine Versuche, welche die Erwärmung der Körper betreffen und bei denen er sich eines Leinölthermometers bedient hatte. Den Gefrierpunkt des Wassers bezeichnete NEWTON mit Null, die Blutwärme mit 12 und fand den Siedepunkt des Wassers zwischen 33 und 34, so daß 1 Grad seiner Skale 3 Graden der Zentesimalskala entspricht. Den Einfluß der Unregelmäßigkeiten im Kaliber des Meßrohres eliminierte NEWTON, indem er durch Eingießen gewogener Quecksilbermengen die gleichen Volumina entsprechenden Strecken bestimmte und diese der Teilung zugrunde legte.

Sehr große Verdienste um die Thermometrie erwarb sich in jener Zeit unstreitig FAHRENHEIT, dessen unermüdlichen und scharfsinnigen Bemühungen wir

[1] HUYGENS empfiehlt in einem anderen Briefe das Quecksilberthermometer zu physikalischen und meteorologischen Beobachtungen. Oeuvres complètes **4.** 327; **5.** 228, 345, 360 Vgl. E. GERLAND, Zur Geschichte des Thermometers. Ztschr. f. Instrumentenk. **13.** 340. 1893. — [2] DALANCÉ, Traité des baromètres, thermomètres et notiomètres. Amsterdam 1688.

Digitized by Google

die Konstruktion zuverlässiger und gut übereinstimmender Quecksilberthermometer verdanken.[1] Ursprünglich verfertigte er Weingeistthermometer, denen die Fixpunkte der Florentiner Thermometer zugrunde lagen. Die Skala war in 180 Grade geteilt, der Nullpunkt lag in der Mitte. Der Astronom Römer scheint ihn bewogen zu haben, die Duodezimalteilung beizubehalten, jedoch zur Vermeidung der negativen Zahlen den durch Mischung von Salmiak mit Eis und Wasser erhaltenen unteren Fixpunkt mit Null, die Blutwärme mit 24 oder besser mit 96 zu bezeichnen. Der Eispunkt fiel alsdann auf den Teilstrich 32. Seiner eigenen, 1727 in den Phil. Trans.[2] veröffentlichten Abhandlung zufolge hat Fahrenheit Quecksilberthermometer erst nach 1714 verfertigt und damit seine Untersuchungen über die Konstanz des Siedepunktes des Wassers begonnen. Im Gegensatze zu der auch von Amontons ausgesprochenen Ansicht fand er, daß die Siedetemperatur des Wassers nicht konstant sei, sondern mit dem Luftdruck variiere. Er schreibt:

„Man kann hierauf ein Instrument gründen, mit welchem man, wenn nicht besser, doch ebensogut als mit dem Barometer den Luftdruck bestimmen kann“, und gibt die Zeichnung und Beschreibung eines projektierten Instruments. Danach hatte er die Absicht, das Meßrohr von 0—96° zu teilen, dann eine Erweiterung einzuschalten, die bis 210° reichte und hierauf die Teilung wieder beginnen zu lassen, jedoch statt der Temperatur direkt die Barometerstände von 28—31 engl. Zollen aufzutragen. Er ist daher der Erfinder des Hypsothermometers. Da seine Quecksilberthermometer im siedenden Wasser nahe 212° zeigten, so setzte er fest, daß diese Zahl der Siedetemperatur des Wassers unter dem Drucke von 28″ par. oder 29,8 engl. Zoll entsprechen solle und markierte den Siedepunkt bei diesem Drucke. Durch wiederholte und abgeänderte Versuche überzeugte er sich, daß Wasser zwar unter den Gefrierpunkt abgekühlt werden könne, im Momente des Gefrierens aber eine Temperaturerhöhung bis zum Schmelzpunkte eintrete. Vergeblich bemühte er sich, die Weingeist- und Quecksilberthermometer in Übereinstimmung zu bringen, gab den letzteren jedoch den Vorzug und stellte sie in größter Vollkommenheit her. Die Kleinheit der Grade, die Vermeidung negativer Zahlen und die in der Duodezimalteilung beruhenden Vorzüge seiner Skala sind wohl die Ursachen ihrer Verbreitung und Beibehaltung bis auf den heutigen Tag.

Antoine Ferchault de Réaumur suchte 1730[3] wieder eine einfache Beziehung zwischen den Graden und dem Gefäßvolumen herzustellen. Nachdem er mittels eines kalibrierten, geschlossenen Thermometers gefunden hatte, daß Alkohol, der zu $^1/_5$ mit Wasser vermischt war, sein scheinbares Volumen durch eine Erwärmung von der Temperatur des frierenden Wassers bis zur Siedetemperatur desselben um 80 pro Mille vergrößerte, teilte er die Fundamentaldistanz in 80 Grade. Erst später erkannte er, daß das beobachtete Volumen nicht dem Siedepunkt des Wassers, sondern dem des Alkohols entsprochen hatte, sowie daß bei Benützung des Gefrierpunktes leicht Unterkühlungen eintreten können. Nollet veranlaßte ihn (vielleicht schon im Jahre 1732) die Temperatur des schmelzenden Eises gleich Null zu setzen und den oberen Punkt mit 65 statt mit 80 zu bezeichnen. Da Réaumur diese Änderungen nicht bekannt gab und die nach seiner „Anleitung“ bestimmten Fundamentalabstände um viele Grade voneinander abwichen, so entstand dadurch, namentlich in den meteorologischen Beobachtungen, eine höchst bedauerliche Verwirrung, weil seine Thermometer auch außerhalb Frankreichs große Verbreitung gefunden hatten.[4]

[1] Die erste Anregung hierzu scheint ihm 1709 Christian Wolff gegeben zu haben. — [2] Nr. 381, 382, 384. — [3] A. F. de Réaumur, Mémoires de l'Académie. Paris 1730. — [4] Aus Lavoisiers Vergleichungen in den Kellern der Sternwarte zu Paris geht hervor, daß Réaumursche Thermometer statt 9,38° häufig 10,25°, also nahe einen Grad zu hoch zeigten.

Digitized by Google

DE L'ISLE[1] verfolgte ungefähr gleichzeitig (1733 bezw. 1736) ebenfalls das Ziel, den Grad als Bruchteil des Gefäßes zu definieren. Er bediente sich jedoch des Quecksilbers als thermometrischer Substanz. Den Raum, welchen dasselbe bei der Temperatur des siedenden Wassers in einem genau ausgemessenen zylindrischen Gefäße und in einer durch Verschieben und Ausmessen eines Quecksilberfadens sorgfältig kalibrierten Röhre einnahm, bezeichnete er mit 10000 (bezw. 100000) und fand, daß bei der Abkühlung auf die Schmelztemperatur des Schnees eine scheinbare Verkleinerung des Quecksilbervolums um 150 solcher Einheiten eintrat. Er teilte den Fundamentalabstand in 150 Grade, setzte jedoch den Siedepunkt gleich Null, den Eispunkt gleich 150.

DUCREST[2] machte 1740 auf die großen, viele Grade betragenden Fehler des Siedepunktes und Gefrierpunktes der Thermometer von RÉAUMUR aufmerksam. Er wählte die Temperatur des Kellers der Sternwarte zu Paris als den einen, die Temperatur des siedenden Wassers als den anderen Fixpunkt und verwandte Alkohol als Thermometerflüssigkeit. Er nahm an, daß, wenn Luft über dem Alkohol eingeschlossen sei, die Ausdehnung bis zum Siedepunkt des Wassers regelmäßig ausfalle. Als Normaldruck wählte er 27″ 9‴ Par. und berücksichtigte die Druckänderungen. Bei der Volumbestimmung verfuhr er wie DE L'ISLE, teilte aber die Distanz zwischen den Fixpunkten in 100 Teile. Später (1749), nachdem er die Konstanz des Schmelzpunktes des Eises beobachtet hatte, wählte er diesen zwar als Fixpunkt, behielt aber seine Skala bei, indem er denselben = — 10,4, den Siedepunkt = 100 setzte und das Intervall in 110,4 Grade teilte.

Einem von LINNÉ geschriebenen Briefe zufolge (ARAGO, Oeuvres VIII, p. 608—609) hat dieser zuerst die noch jetzt gebräuchliche Zentesimalskala, bei welcher der Eispunkt mit Null, der Siedepunkt mit 100 bezeichnet wird, angegeben und den Temperaturmessungen im botanischen Garten zugrunde gelegt.

CELSIUS[3] bestimmte 1736 die Ausdehnung des Quecksilbers, teilte den Fundamentalabstand in 100 Teile und nannte den Siedepunkt des Wassers (bei 25″ 3‴ Par.) Null, den Eispunkt dagegen + 100. Auf Grund sorgfältiger eigener Untersuchungen und Vergleichungen empfahl CHRISTIN[4] in Lyon 1740 die Quecksilberthermometer und 1743 (wie LINNÉ) die jetzt gebräuchliche hundertteilige Skala. Auf die Variationen des Siedepunktes mit dem Barometerstande nahm er ebensowenig Rücksicht wie DE L'ISLE und RÉAUMUR.

DE LUC[5] hat das Verdienst, die RÉAUMURschen Thermometer 1772 endgültig beseitigt zu haben. Zunächst wies er die schlechte Qualität der nach den Vorschriften von RÉAUMUR hergestellten Instrumente nach, dann nahm er den im Jahre 1694 von RENALDINI gemachten und inzwischen namentlich von RICHMANN und NOLLET experimentell geprüften Vorschlag wieder auf, durch Mischung bestimmter Quantitäten eiskalten und siedenden Wassers eine Temperaturskala herzustellen. Er fand, daß die Angaben der Thermometer mit Quecksilberfüllung am besten mit dieser Skala übereinstimmten und außerdem wegen der Kleinheit der spezifischen Wärme und der guten Leitungsfähigkeit dieser Substanz auch am zuverlässigsten seien. Aus praktischen Gründen empfahl er, die von FAHRENHEIT und RÉAUMUR benutzten Zahlen zur Einteilung des Fundamentalabstandes

---

[1] DE L'ISLE, Les thermomètres de mercure rendus universels. Mémoire pour servir à l'histoire et au progrès de l'Astronomie, p. 267 ff. — [2] DUCREST, Description de la méthode d'un thermomètre universel. 1740. — [3] CELSIUS, Abhandl. d. königl. Schwed. Ges. d. Wiss. 4. 197—203. 1742. Im 11. Bde., p. 177 findet sich die Notiz, daß die von CELSIUS, STRÖMER und ECKSTRÖM in Schweden verfertigten Thermometer am Gefrierpunkt gemeiniglich 0°, am Siedepunkt 100° haben. — [4] CHRISTIN. Ausführlich beschrieben im Almanach von Lyon vom Jahre 1745, auszugsweise schon 1743 in französischen und fremden Journalen. — [5] DE LUC, Recherches sur les modifications de l'atmosphère 1722, part. 2, Chap. 2.

Digitized by Google

beizubehalten, nur solle man den Siedepunkt des Wassers bei 27″ pariser Zoll und 10° R. zum oberen Fixpunkt wählen.

Eine 1777 von der Royal Society berufene Kommission, der CAVENDISH, MASKELYNE und DE LUC angehörten, setzte fest, daß wenn, wie CAVENDISH es wolle, der Siedepunkt im Dampfe bestimmt werde, der Punkt 212 einem Barometerstande von 28,8 engl. Zoll (756,91 mm), wenn das Thermometer aber in das Wasser eintauche, einem Barometerstand von 29,5 engl. Zoll (749,29 mm) entspreche.[1]

Während einerseits durch die immer größere Verbreitung der Quecksilberthermometer die genauere Messung der Temperaturen eingeleitet wurde, erhielt andererseits die Thermometrie eine neue Basis.

Bereits im Jahre 1699 hatte AMONTONS die Spannungszunahme der Luft bei der Erwärmung auf 100° bestimmt und erkannt, daß selbst ungleiche Luftmengen durch gleiche Erwärmung gleiche Spannkraft erhalten. Sofort machte er sich daran, auf dieses Prinzip gestützt, ein Normalthermometer herzustellen, damit alle Angaben auf eine feste Skala bezogen werden können. Sein Wunsch, mit dem von ihm 1703 konstruierten Thermometer dasjenige von DE LA HIRE vergleichen zu können, blieb leider unerfüllt.

Damit bei Temperaturänderungen nur die Spannung und nicht auch das Volumen variiere, schlug DANIEL BERNOULLI vor, das Luftthermometer um eine horizontale Achse drehbar zu machen und stets so zu neigen, daß das Quecksilber im Manometerrohre auf derselben Marke einstehe.

Außer TOBIAS MEYER, in dessen Nachlasse sich ein 1755 von ihm verfertigtes Quecksilberthermometer vorfand, welches neben den üblichen Einteilungen auch eine „*Scala expansionum aeris*“ aufwies (an welcher der Eispunkt mit 1000, der Siedepunkt mit 1380 bezeichnet war), hat wohl nur LAMBERT zu jener Zeit die Bedeutung der Arbeiten AMONTONS' erkannt und in vollem Umfange gewürdigt. Auch er zog aus der Ausdehnung der Luft die Folgerung, „daß der Grad Null der Wärme der absoluten Kälte entspreche, bei der die Luft so dicht zusammenfalle, bis sich ihre Teilchen durchaus berühren“. Er kehrte zu der ursprünglichen Konstruktion des Luftthermometers von AMONTONS zurück und berücksichtigte bei der Bestimmung der Ausdehnung der Luft zwischen den Temperaturen des schmelzenden Eises und des (unter 28″ 5‴ par.) siedenden Wassers die Korrektionen, wegen der gleichzeitigen Spannungsänderungen der Luft, der Ungleichheit des Kalibers des Manometers und der Änderung der Dichte des Quecksilbers durch die Temperatur. Auch der noch unbekannten Ausdehnung des Glases trug er dadurch Rechnung, daß er dem größeren, noch nicht für die Ausdehnung korrigierten Wert des Quecksilbers 0,370 den Vorzug gab, der überdies das Mittel hielt zwischen den von AMONTONS, von CRUCQUIUS und von POLENI beobachteten Werten.[2]

Aus seinen Vergleichungen von Thermometern mit kalibrierten Röhren fand er im Gegensatz zu AMONTONS, daß die Ausdehnung des Alkohols wesentlich von der des Quecksilbers und der Luft abweiche und machte auf die hieraus sich ergebenden Thermometerkorrektionen aufmerksam.[3] Die 1779 unmittelbar

---

[1] Später hat SHUCKBURG der Bequemlichkeit halber die 29,8° engl. Zoll auf 30″ bei 50° F. abgerundet und es ist dadurch die Fundamentaldistanz um 0,2° vergrößert worden (Phil. Trans. 1719). — [2] Vgl. LAMBERT, Pyrometrie, p. 47. CRUCQIUS und POLENI benutzten ihre graduierten Thermometer zu meteorologischen Beobachtungen. Sie fanden für die Ausdehnung der Luft zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers 0,411, 0,333, AMONTONS 0,417 und T. MAYER 0,380. — [3] Es erfordern daher die namentlich von MARTIN und v. SWINDEN (Dissertation sur la comparaison du thermomètre. Amsterdam 1778, p. 204—210. Positiones phisicae T. I et II. Hardisso 1771) publizierten Tafeln zur Reduktion der Skalen der älteren Thermometer eine Revision. RENOU bemerkt ferner (Histoire du thermomètre, p. 20), daß diesen Tafeln noch nicht die jetzt angenommenen Definitionen der Fixpunkte zugrunde liegen. Aber selbst wenn alle diese Korrekturen berücksichtigt werden, so

Digitized by Google

nach seinem Tode herausgegebene Pyrometrie muß daher als die erste wissenschaftliche Grundlage der Thermometrie angesehen werden.

Nach den Arbeiten von LAMBERT trat ein längerer Stillstand in der Thermometrie ein und später in gewissem Sinne sogar ein Rückschritt, indem zu Anfang des Jahrhunderts GAY-LUSSAC an Stelle des von LAMBERT angenähert richtig bestimmten Ausdehnungskoeffizienten der Luft den unrichtigeren Wert 0,00375 setzte, der nicht nur für die Luft und die sogen. permanenten Gase, sondern sogar für etwas überhitzte Dämpfe, also allgemein gelten sollte. Da DALTON infolge eines Versehens zufällig zu demselben Werte für die Ausdehnung der Luft gelangte, so wurde an der Richtigkeit dieser Resultate nicht gezweifelt, obschon GILBERT sehr bald das Versehen aufgedeckt und die Nichtübereinstimmung nachgewiesen hatte.

Erst RUDBERG hat im Jahre 1837 nach zweckmäßigeren Methoden die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten und des Spannungskoeffizienten der Luft sehr sorgfältig aufs neue durchgeführt und unter sich gut übereinstimmende, aber wesentlich kleinere Werte gefunden. Sein früher Tod hinderte ihn, die Untersuchungen auf andere Gase auszudehnen, doch war nun der Anstoß hierzu gegeben.

Im Jahre 1840 begannen MAGNUS in Berlin und REGNAULT in Paris gleichzeitig nach den von RUDBERG angewandten Methoden ihre klassischen Bestimmungen über die Ausdehnung der Gase und Dämpfe, durch welche nicht nur die Resultate ven RUDBERG bestätigt, sondern auch wesentliche Abweichungen zwischen den Ausdehnungskoeffizienten von Gasen und Dämpfen und auch zwischen den Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten festgestellt wurden.

REGNAULT, dem infolge eines besonderen Auftrags größere Mittel zur Verfügung standen, erweiterte sein Programm. Er untersuchte die Zusammendrückbarkeit der Gase und deren Einfluß auf den Gang der Ausdehnung, verglich die Angaben verschiedener Gasthermometer mit denjenigen von Quecksilberthermometern und machte auf den Einfluß der chemischen Zusammensetzung sowie der physikalischen Behandlung auf den Gang der Ausdehnung des Glases aufmerksam. Auch die Ausdehnung des Quecksilbers, namentlich in höheren Temperaturen, wurde von ihm nach der von DULONG und PETIT benutzten hydrostatischen Methode aufs neue sorgfältig ermittelt, sowie auch die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten. Durch diese Epoche machenden Arbeiten schuf REGNAULT für die Thermometrie eine breite, erst in neuester Zeit, nach wesentlicher Verbesserung der Meßinstrumente etwas erweiterte experimentelle Basis für die theoretische Reduktion der verschiedenen Temperaturskalen und eröffnete die Möglichkeit, zu einer absoluten Temperaturskala zu gelangen.

Auch die Konstruktion der Quecksilberthermometer, speziell der Stabthermometer, sowie die Messung der Temperaturen mit solchen erfuhren durch ihn, ISIDOR PIERRE und BERTHELOT unmittelbar und mittelbar eine wesentliche Förderung, die in Frankreich und England zu dem Bestreben der Mechaniker führte, die Konstruktion der Instrumente so zu verfeinern, daß dieselben bis auf Bruchteile von Zehntelgraden ohne weiteres richtige Resultate lieferten.

Andererseits waren zuerst von BESSEL und HALLSTRÖM, dann auch von EGEN und RUDBERG Methoden zur nachträglichen Berichtigung fertiger Thermometer angegeben, von DESPRETZ und EGEN die Verschiebungen der Fixpunkte studiert und von letzterem Tafeln zur Berechnung der Siedetemperatur des Wassers aus den Barometerständen berechnet, sowie der Einfluß der Variationen des äußeren und inneren Druckes auf die Angaben der Quecksilberthermometer nachgewiesen worden.

---

bleiben dennoch, namentlich bei niedrigen Temperaturen (vgl. z B. GEHLERS Lex. 2, tom. 9, p. 834) beträchtliche individuelle Abweichungen bestehen, die in der Verschiedenheit der angewandten Alkohole und in dem bei der Graduierung benützten Verfahren begründet sind.

Digitized by Google

F. E. NEUMANN vereinfachte die von BESSEL angegebene Methode zur genauen Kalibrierung der Thermometer, berechnete theoretisch die aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase folgenden Korrektionen zur Reduktion der Angaben eines Quecksilberthermometers auf diejenigen eines Luftthermometers, entwickelte die Theorie der Vergleichungen von Thermometern von wesentlich verschiedener Masse, sowie der Standänderungen der Quecksilberthermometer infolge von Variationen des äußeren und inneren Druckes. Er hat das große Verdienst, durch seine mathematisch-physikalischen Vorlesungen in seinen Schülern den Sinn für präzise Messungen und theoretische Untersuchungen auch auf diesem Gebiete geweckt und die Wichtigkeit derselben hervorgehoben zu haben.

Während so die praktische Thermometrie vervollkommnet wurde, befestigten andererseits die Anfänge der mechanischen Wärmelehre ihre theoretische Grundlage.

Gestützt auf die bahnbrechenden Betrachtungen von CARNOT[1] 1824 hatte 1834 CLAPEYRON[2] für umkehrbare Kreisprozesse eine im allgemeinen noch unbestimmt gelassene Temperaturfunktion eingeführt, welche als Maß der Wirkungsgröße der Wärme dienen sollte und für einzelne Fälle sogar den Wert derselben berechnet. H. v. HELMHOLTZ[3] zeigte 1847 in seiner Schrift über die Erhaltung der Kraft, daß für die Gase jene Funktion C proportional der absoluten Temperatur sei. JOULE[4] bemerkte 1848, daß diese letztere dem Produkte der Temperaturfunktion und dem mechanischen Äquivalente der Wärmeeinheit gleich und die Proportionalitätskonstante daher Eins sei. W. THOMSON machte nun den Vorschlag, die für alle Körper identische Temperaturfunktion C als Temperaturmaß zu wählen, den reziproken Wert derselben als CARNOTsche Funktion zu bezeichnen und die absolute Temperatur als den Quotienten aus dem mechanischen Äquivalent der Wärmeeinheit und der CARNOTschen Funktion zu definieren. Nach W. THOMSON ist die absolute Temperatur diejenige, für welche bei einem unendlich kleinen Kreisprozesse das Verhältnis der unendlich kleinen Temperaturerhöhung zur absoluten Temperatur dem Verhältnis aus der in Arbeit umgesetzten und der ganzen vom heißen auf den kalten Körper übertragenen Wärmemenge einfach gleich zu setzen ist.[5] Einen Körper einem vollständigen Kreisprozesse z. B. zwischen den Temperaturen des siedenden Wassers ($T_0 + 100$) und des schmelzenden Eises T_0 zu unterwerfen und die gesamten dabei übertragenen, sowie die in Arbeit umgesetzten Wärmemengen genau zu messen, ist nicht möglich. Es kann daher die Graduierung eines Thermometers nicht direkt ausgeführt werden, indem man dasselbe nacheinander in Wärmequellen taucht, deren Temperaturen so reguliert sind, daß bei der Überführung derselben Wärmemenge vom Kessel in den auf T_0 gehaltenen Kondensator $\frac{1}{100}$, $\frac{2}{100}$ .... $\frac{99}{100}$ der bei dem Temperaturunterschiede $(T_0 + 100) - T_0$ geleisteten Arbeit erzeugt wird. Ebensowenig sind hinreichend genaue experimentelle Grundlagen vorhanden, welche aus der Spannkraft und dem Volumen gesättigten Dämpfe die absoluten Temperaturen zu berechnen gestatten. Es mußten daher W. THOMSON und JOULE vorerst für einige Gase mit größter Sorgfalt die Erwärmung bezw. Abkühlung beobachten, die infolge der Abweichung der Gase vom idealen Zustande eintrat, wenn ohne Wärmeentzug bezw. Wärmezufuhr die Gase langsam von einer Stelle

---

[1] S. CARNOT. Neudruck in OSTWALDS Klassiker. Nr. 37. — [2] S. CLAPEYRON, Journ. de l'école polytechnique XIV (1834), POGG. Ann. 59. 446. 1843. — [3] H. v. HELMHOLTZ, Wissensch. Abhandl I, p. 37—40; OSTWALDS Klassiker Nr. 1. — [4] P. JOULE, siehe W. THOMSON, Edinb. Phil. Trans. XX, p. 279. — [5] Vgl. Temperaturdefinitionen ROSENBERGER, Geschichte der Physik III, p. 419—423. Braunschweig 1887—1890. Sir WILLIAM THOMSONS Heat. Edinb. 188c, p. 43—44. B. WEINSTEIN, Über die Reduktion der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen Nr. 3 der metronomischen Beiträge der kais. Normalaichungskommission. Berlin 1881.

Digitized by Google

zu einer anderen überströmten, an welcher ein niedrigerer Druck herrschte; alsdann gelang es im Jahre 1854 W. THOMSON[1] unter Benutzung der Versuche von REGNAULT über die Kompressibilität der Gase aus diesem umkehrbaren Kreisprozesse die Reduktion eines Luftthermometers mit konstantem Volumen zu berechnen. Danach würde ein Luftthermometer mit konstantem Volumen bei 50° um 0,04° zu hoch zeigen. JOCHMANN[2] wies jedoch 1859 auf einwurfsfreiem Wege nach, daß diese Werte für ein Kohlensäurethermometer zutreffen würden, die Reduktionen eines Luftthermometers jedoch nur etwa den zehnten Teil derjenigen eines Kohlensäurethermometers erreichen.

Durch die Gesamtheit dieser Arbeiten gelangte zu Ende der fünfziger Jahre die Thermometrie zu einem vorläufigen Ruhepunkte. Seit jener Zeit ist dieselbe infolge weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen noch erheblich verfeinert und erweitert worden, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit der Messungen und Reduktionen, als auch in bezug auf das Temperaturintervall, in welchem nunmehr exakte Messungen ausgeführt werden können.

Während im Observatorium zu Kiew vorgenommene langsame Kühlungen dahin führten, die thermischen Nachwirkungen nicht unweseutlich einzuschränken, gelang es andererseits auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen (die im physikalischen Zentralobservatorium zu Petersburg eingeleitet und in den Normalaichungskommissionen zu Wien und Berlin zunächst für das Intervall zwischen Null und 100 und für die damals in Deutschland gebräuchlichen Thermometer aus Thüringerglas zu einem vorläufigen Abschlusse gebracht worden sind), den Einfluß der thermischen Nachwirkungen zu beseitigen. Dadurch erst wurde das Quecksilberthermometer ein zu genauen wissenschaftlichen Messungen brauchbares Instrument.

Die von der Normalaichungskommission zu Berlin ausgegangenen Anregungen zur Verbesserung der Konstruktion der Thermometer, sowie die daselbst ausgeführten orientierenden, experimentellen und theoretischen, die Quecksilber-[3] und Gasthermometer betreffenden Arbeiten[4], bildeten den Ausgangspunkt für die mit größter Ausdauer und schönstem Erfolge in dem internationalen Maß- und Gewichtsbureau und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Untersuchungen.[5]

In Verbindung mit der Normalaichungskommission zu Berlin sind ferner im glastechnischen Laboratorium zu Jena nahezu nachwirkungsfreie Gläser hergestellt worden, welche genaue Temperaturmessungen nunmehr auch in der chemischen Industrie und in der ärztlichen Praxis ermöglichen. Durch die, von der kaiserlichen Seewarte zu Hamburg begonnene, von der Normalaichungskommission zu Berlin übernommene und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sowie in der unter ihrer Oberaufsicht stehenden Thermometerprüfungsstation in Ilmenau

---

[1] W. THOMSON, Phil. Trans. 1853, 1854, 1863. — [2] E. JOCHMANN, Beiträge zur Theorie der Gase, Programm des Kölnischen Realgymnasiums. Berlin 1859. O. SCHLÖMILCH, Ztschr. f. Math. u. Phys. 5. 24—39 u. 96—131. 1859. — [3] M. THIESEN, Vergleichungen von Quecksilberthermometern. H. WIEBE, Über die Bewegungen der Fundamentalpunkte von Thermometern. — [4] L. GRUNMACH, Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer. B. WEINSTEIN, Über Reduktion der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen. Metronomische Beiträge Nr. 3, herausgegeben von Professor FÖRSTER. Berlin 1881. — [5] Vgl. die Arbeiten von BENOIT, MAREK und PERNET in den vier ersten Bänden der Travaux et Mémoires, sowie in den Procès-verbaux des Séances de 1885, und namentlich die speziellen Untersuchungen von BROCH, GUILLAUME und CHAPPIUS im fünften und sechsten Bande, sowie die thermometrischen Arbeiten von PERNET, JÄGER und GUMLICH im ersten Bande der wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin 1894; ferner die Arbeiten von M. THIESEN, R. SCHEEL und L. SELL im zweiten Bande, Berlin 1895, endlich von F. GRÜTZMACHER im dritten Bande, Berlin 1900.

Digitized by Google

fortgesetzte amtliche Prüfung ist die Thermometerfabrikation in Deutschland in nachhaltigster Weise gefördert und der Wissenschaft und Technik ein unschätzbarer Dienst erwiesen worden.[1]

Mehrjährige, in der Geological Survey erst in New Haven, dann in Washington ausgeführte umfassende Untersuchungen[2] haben ferner eine wesentlich genauere Messung hoher Temperaturen angebahnt; ebenso auch Arbeiten, die in neuester Zeit von beiden Abteilungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt veröffentlicht worden sind.[3]

Die grundlegenden gasthermometrischen Untersuchungen im internationalen Maß- und Gewichtsbureau haben zu dem erfreulichen Resultate geführt, daß zwischen Null und 100^0 die Temperaturskala eines Wasserstoffthermometers innerhalb weniger Tausendstelgrade mit der thermodynamischen Skala übereinstimmt, d. h. so genau, als die letztere überhaupt zurzeit als sicher gestellt angesehen werden darf.[4]

II. Die Flüssigkeitsthermometer.[5]

Von J. PERNET und A. WINKELMANN.

Die Temperaturmessungen mittels der Volumsänderung der Flüssigkeiten beruhen auf der Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung dieser Substanzen in den festen Körpern, in welchen sie sich befinden. Da die kubischen Ausdehnungen der festen Körper im allgemeinen wesentlich geringer sind als diejenigen der Flüssigkeiten oder Gase, so werden steigenden Temperaturen auch relative Volumsvergrößerungen entsprechen, die entweder in einem zylindrischen Meßrohre direkt zu beobachten oder durch Wägung der ausgetretenen Flüssigkeitsmengen zu ermitteln sind. Zur Messung der Temperaturen und der Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen wird die erste der beiden Methoden angewendet; die letztere dient meist nur noch zur Bestimmung der Ausdehnung der Hülle mittels der als bekannt angesehenen Ausdehnung des Quecksilbers, welches in diesem Falle fast ausschließlich als thermometrische Flüssigkeit dient.

Es sei das Volumen, welches die Flüssigkeit bei der Temperatur des schmelzenden Eises im Gefäße und in dem damit verbundenen Meßrohre einnimmt, V_0', und dasjenige des entsprechenden Hohlraumes der Hülle V_0, so ist

$$V_0' = V_0 \quad .$$

Wird nun das Gefäß und das Meßrohr nebst der darin befindlichen Flüssigkeit auf die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes unter dem Normaldrucke von 760 mm (unter der Breite von 45^0 und im Niveau des Meeres) erwärmt, so ist, wenn F und H die mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit und der sie einschließenden Hülle zwischen den so definierten Temperaturen

---

[1] Nach demselben Ziele strebt die am Harvard College in New Haven (Nordamerika) errichtete Thermometerprüfungsstation. — [2] CARL BARUS, On the thermoelectric Measurement of high Temperatures. Bull. of the U. S. Geological Survey Nr. 54, Washington 1889 und: Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1892. — [3] H. F. WIEBE, Über die Verwendung des Quecksilberthermometers in hohen Temperaturen. Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 207. 1890. A. MAHLKE, Über die Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer. Ztschr. f. Instrumentenk. **12.** 402. 1892. H. F. WIEBE u. A. BÖTTCHER, Vergleichung des Luftthermometers mit Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas in Temperaturen zwischen 100 und 300⁰. Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 16. 233. 1890 L. HOLBORN und W. WIEN, Über die Messung hoher Temperaturen. WIED. Ann. **47.** 107. 1892. — [4] Vgl. CH. ED. GUILLAUME, Traité pratique de la Thermométrie de précision. Paris 1889, p. 261 und B. WEINSTEIN, Metronomische Beiträge der kaiserl. Normalaichungskommission zu Berlin. Nr. 3 (4) 1881. — [5] Vgl. Anmerkung 1 auf p. 1.

Digitized by Google

von Null und 100^0 bedeuten, das Volumen der in das Meßrohr eingedrungenen Flüssigkeitsmenge

$$V_0(1 + 100\,F) - V_0(1 + 100\,H) \quad .$$

Wenn l_0 und l_{100} die den Temperaturen Null und 100 entsprechenden Lesungen am Meßrohre bezeichnen und v_0 das bei 0^0 zwischen je zwei aufeinander folgenden Teilstrichen begrenzte Volumen darstellt, so ist das Volumen der in das Meßrohr eingetretenen Flüssigkeit auch gleich

$$v_0(l_{100} - l_0)(1 + 100\,H) \quad .$$

Bei einer anderen wahren Temperatur T ist ferner

$$V_0(1 + fT) - V_0(1 + h\,T) = v_0(l_T - l_0)(1 + h\,T) \quad ,$$

wenn f und h die mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit und der Hülle zwischen den Temperaturen Null und T, und l_0 und l_T die entsprechenden Lesungen bedeuten.

Soll nun die beobachtete scheinbare Ausdehnung als Maß für die Temperatur dienen, so ist zu setzen:

$$t : 100 = (l_T - l_0) : (l_{100} - l_0) \quad .$$

Diese Gleichung beruht aber auf folgenden Voraussetzungen:

1. daß gleichen Längen des Meßrohres bei derselben Temperatur gleiche Volumina entsprechen,

2. daß keine Volumsänderungen durch Variationen des äußeren oder inneren Druckes eingetreten seien und

3. daß die den Temperaturen Null und 100 entsprechenden Volumina einwurfsfrei beobachtet und als konstant angesehen werden können. Sind diese Bedingungen sämtlich erfüllt, so folgt aus obiger Gleichung für eine mit diesem Thermometer gemessene Temperatur t die Relation:

$$t = \frac{(l_T - l_0)}{(l_{100} - l_0)}\,100 = T\,\frac{(f - h)(1 + 100\,H)}{(F - H)(1 + h\,T)} \quad .$$

Aus dieser Gleichung geht unmittelbar hervor, daß die Gangdifferenz zweier Flüssigkeits- oder Gasthermometer (aus derselben Glassorte) nicht von dem absoluten Werte ihrer mittleren scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten abhängt, sondern von der Änderung, welche dieselben mit der Temperatur erleiden. Aber selbst wenn die Ausdehnung gleichförmig wäre, so müßten doch, wie POGGENDORFF zeigte, stets an den abgelesenen Temperaturen wegen der Ausdehnung des Meßrohres Korrektionen angebracht werden. Sind die zur Berechnung der Ausdehnung aus den wahren Temperaturen erforderlichen numerischen Koeffizienten der Funktionen bekannt, so lassen sich aus der obigen Formel die Abweichungen der Flüssigkeitsthermometer voneinander und von der wahren Temperaturskala ableiten. Da jedoch kleine Verschiedenheiten in der Reinheit der Substanzen schon wesentliche Änderungen im Gange der Ausdehnung herbeiführen können, so ist es zweckmäßiger, diese Korrektionen durch Vergleichung mit einem Normalgasthermometer zu bestimmen, nachdem Sorge getragen wurde, daß die oben genannten Bedingungen möglichst erfüllt sind. Denn nur wenn die Beobachtungen an den Flüssigkeitsthermometern strenge vergleichbar gemacht sind und die Unveränderlichkeit der Angaben im Laufe der Zeit erzielt ist, haben diese direkt oder indirekt auszuführenden Vergleichungen einen bleibenden Wert.

Da Quecksilber das Glas nicht benetzt, innerhalb eines großen Temperaturintervalls flüssig bleibt, eine geringe spezifische Wärme, eine verhältnismäßig gute Leitungsfähigkeit und eine sehr gleichförmige Ausdehnung besitzt und ferner die geringsten Spuren einer Verunreinigung sofort an seinem physikalischen Verhalten erkennen läßt, so eignet sich dasselbe in erster Linie als thermometrische

Digitized by Google

Flüssigkeit. Für den praktischen Gebrauch kommen der Kleinheit der Dimensionen und der Transportfähigkeit wegen als Normalthermometer fast nur Quecksilberthermometer in Betracht, da an denselben beide Fixpunkte, sowie die Kaliberkorrektionen jederzeit ermittelt werden können und bei zweckmäßiger Behandlung des Instruments die Angaben hinreichend konstant bleiben, um die feinsten Messungen zu gestatten.

Diese Vorzüge gehen den Alkoholthermometern sämtlich ab, und es dienen daher dieselben nur noch zur Messung niedriger Temperaturen und zur Registrierung der Minima. Viel besser scheinen den im internationalen Bureau für Maß und Gewicht gemachten Erfahrungen zufolge die von LONGUININE in Vorschlag gebrachten Toluolthermometer sich zu bewähren, die überdies den Vorzug besitzen, die Beobachtungen beider Fixpunkte zu gestatten.

1. Das Quecksilberthermometer.

Luftleere Quecksilberthermometer eignen sich vorzugsweise als Normalthermometer zur Messung von Temperaturen zwischen — 39 und 350°. Entgegen allgemein verbreiteten Ansichten liefern dieselben bei richtiger Behandlung durchaus zuverlässige und streng vergleichbare Angaben. Ja selbst bis zu 530° können dieselben benützt werden, wenn oberhalb des Quecksilbers das Meßrohr mit Stickstoff oder mit wasserfreier Kohlensäure gefüllt wird, sodaß der Druck im Innern des Rohres stark genug ist, um auch bei der höchsten Temperatur (530°) das Sieden des Quecksilbers zu verhindern.

a) Konstruktion.

Als Normalthermometer erster Ordnung sind nur *Stabthermometer* mit nicht zu enger, kreisrunder Kapillare und ohne Emailstreifen zu wählen, bei denen Gefäß und Meßrohr aus identisch derselben Glassorte (am besten aus Jenaer Glas 16^{III} oder 59^{III}, oder aus dem im Handel vorkommenden französischen Natronglase, dem sogen. *verre dur*) hergestellt sind. Die zylindrischen, nicht zu dünnwandigen Gefäße sind nach dem Vorgange REGNAULTS[1] aus passenden Rohrstücken anzufertigen (also nicht aus dem Meßrohre zu blasen), damit die Wandungen gleichmäßig dick sind und allzustarke Erhitzungen des Glases vermieden werden. Die Konstruktion der Thermometer muß stets derart sein, daß sie eine vollständige Kalibrierung, sowie eine Bestimmung des Gradwertes ermöglicht. Um allzu große Längen zu vermeiden, können je nach Umständen unterhalb oder oberhalb des zu den Messungen dienenden Teiles des Meßrohres oder auch beiderseits Erweiterungen von bestimmter Kapazität eingeschaltet werden.[2]

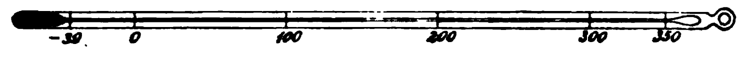
Nachstehend sind einige der wichtigsten Formen von *Stabthermometern* nahe gleicher Dimension abgebildet.

---

[1] V. REGNAULT, Relation des expériences pour déterminer les constantes qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, p. 205; vgl. auch J. J. PIERRE in Annales de chimie et de physique. Ser. III. Tome V, p. 427. 1842. — [2] Bei dem von — 39 bis 100° reichenden Normalthermometer N der kaiserlichen Normalaichungskommission zu Berlin ist bereits im Jahre 1877 auf Vorschlag von Prof. THIESEN in der Nähe von 100° eine etwa 33° umfassende Erweiterung eingeschaltet worden, um bei nicht allzugroßer Länge das Thermometer dennoch in sich kalibrierbar und fundamental bestimmbar zu machen. Metronomische Beiträge Nr. 3, p. 9. Das Kalibrierungsverfahren von MARCK führte hierauf PERNET 1879 auf die im internationalen Bureau für Maß und Gewicht eingeführte Konstruktion Figur 2, p. 13, und später auf die nunmehr praktisch bewährten unten unter Figur 3, p. 13 abgebildeten Universalthermometer. Vgl. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome IV, p. 13 und 14. Verhandl. d. Physikal. Gesellschaft zu Berlin. Jahrgang 1885, Nr. 7. Wissensch. Abhandl. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 1. 14. Berlin 1894.

Digitized by Google

Figur 1 stellt ein gewöhnliches von -33 bis $+350^0$ reichendes, in halbe Grade teilbares Normalthermometer dar.



Figur 1.

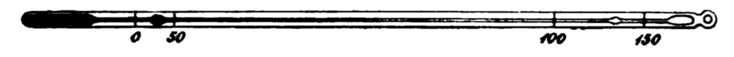
Figur 2 veranschaulicht ein für metronomische Zwecke bestimmtes Thermometer, welches von -6 bis $+102^0$ reicht, bei dem jedoch die Intervalle 33



Figur 2.

bis 66 und 69 bis 96 durch Erweiterungen ersetzt worden sind. Es entsprechen die Intervalle [-6,30], [30,66] und [66,102] einander und ermöglichen eine Kalibrierung sowie eine Teilung in Zehntelgrade.

Figur 3 bezieht sich auf ein ebenfalls von J. Pernet angegebenes Thermometer, welches zu Messungen im Intervall Null bis 100 dient. Zwischen Null und 50^0 ist eine Erweiterung eingeschaltet, ebenso zwischen 100 und 150^0 und die Quecksilbermenge ist so bemessen, daß bei der Temperatur Null das Queck-



Figur 3.

silber bis zum Teilstrich 50^0 reicht, während der Siedepunkt auf 150^0 fällt. Alsdann ist das Thermometer im Intervall zwischen Null und 50 zu benützen. Sollen höhere Temperaturen gemessen werden, so wirft man einen Faden von 50^0 Länge in die oben am Kapillarrohre angebrachte Erweiterung, so daß bei 0^0 das Quecksilber bis Null und beim Siedepunkt bis 100 reicht, worauf die Temperaturen zwischen 50 und 100^0 gemessen werden können.

Figur 4 entspricht dem etwas abgeänderten Universalthermometer. Dasselbe besitzt danach je zwei Erweiterungen diesseits und jenseits des Meßrohres (die mit den geteilten Zwischenstücken je 100^0 umfassen), und eine bei 0^0 bis zum



Figur 4.

Teilstrich 250 reichende Quecksilberfüllung. Dieses Thermometer gestattet 1. eine vollständige Kalibrierung, 2. eine dreimalige Bestimmung des Fundamentalabstandes nach Abtrennung von Fäden von 50, 150 und 250^0 Länge; 3. die Messung aller Temperaturen von -39 bis 300^0 mit demselben Stück der Kapillare.[1]

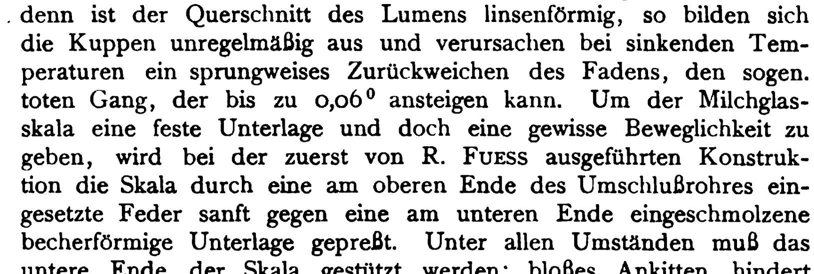
Aus den mit verschiedenen Quecksilbermengen beobachteten Fundamentalabständen ergibt sich unmittelbar die mittlere scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Meßrohre, woraus die Korrektionen wegen herausragender Faden für das Instrument selbst abgeleitet werden können.

[1] Ähnliche Formen eignen sich vorzüglich zu dilatometrischen Zwecken, indem mit einem solchen Instrumente die Ausdehnung von Flüssigkeiten in größeren Intervallen mit ein und demselben Meßrohre bestimmt werden kann. Vgl. K. Scheel, Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. Wied. Ann. 47. 440—465. 1892.

Digitized by Google

Um Spuren von Luft aus dem Gefäße oder dem Meßrohre entfernen oder auch beliebige Quecksilbermengen abwerfen zu können, muß an dem oberen Ende das Kapillarrohr in einer birnförmigen Erweiterung endigen und (wie in Figur 5 bei *a* ersichtlich) vor der Einmündung etwas verengt werden. Diese Verengung hindert das Zurückfallen der Fäden, während sie der Vereinigung kein Hindernis entgegenstellt.

Bei *Einschlußthermometern*, die zu genauen Messungen dienen sollen, ist besonders darauf zu achten, daß die Kapillarröhren nicht zu platt gedrückt werden; denn ist der Querschnitt des Lumens linsenförmig, so bilden sich die Kuppen unregelmäßig aus und verursachen bei sinkenden Temperaturen ein sprungweises Zurückweichen des Fadens, den sogen. toten Gang, der bis zu 0,06° ansteigen kann. Um der Milchglasskala eine feste Unterlage und doch eine gewisse Beweglichkeit zu geben, wird bei der zuerst von R. FUESS ausgeführten Konstruktion die Skala durch eine am oberen Ende des Umschlußrohres eingesetzte Feder sanft gegen eine am unteren Ende eingeschmolzene becherförmige Unterlage gepreßt. Unter allen Umständen muß das untere Ende der Skala gestützt werden; bloßes Ankitten hindert nicht, daß die Skala nach Abbröckeln des Kittes bei Erwärmungen lose wird, was zu scheinbaren Fixpunktänderungen Veranlassung gibt.



Figur 5.

Auch bei Einschlußthermometern lassen sich Erweiterungen im Meßrohre und am Ende desselben anbringen und so die Thermometer besonderen Zwecken anpassen.

Zu Normalthermometern sollten nur Kapillarröhren mit möglichst gleichmäßigem Kaliber verwendet, die Teilungen jedoch nicht dem Kaliber angepaßt werden, sondern gleichförmig fortschreiten, da die Kaliberkorrektur selbst von den besten Verfertigern doch nur annähernd (d. h. bei in Zehntelgrade geteilten Thermometern etwa bis auf einige Hundertstelgrade) erzielt wird und alsdann die doch notwendige Kalibrierung außerordentlich erschwert. Aus diesem Grunde ist das von DE L'ISLE auf gewöhnliche Thermometer, von REGNAULT aber auch auf Normalthermometer angewandte Verfahren durch einen Quecksilberfaden erst die Längen festzustellen, welche gleichen Volumina entsprechen und diese dann, jede für sich, gleichförmig zu teilen, ganz zu verwerfen, weil an den Grenzen sprungweise Änderungen der Intervalle auftreten, die besonders bei Differentialbeobachtungen recht störend wirken. — Besser ist es, die Sorgfalt auf die Auswahl der Röhren und auf die Verringerung der Teilungsfehler zu verwenden, damit von der Bestimmung der letzteren Abstand genommen werden kann.

Bei Thermometern, die nur praktischen Zwecken dienen sollen, ist es dagegen angezeigt, die Skala dem Kaliber anzupassen, dabei jedoch einer graphischen Konstruktion die stetig verlaufenden Korrektionen zu entnehmen und der Teilung zugrunde zu legen.

Um Irrungen bei den Ablesungen möglichst auszuschließen, ist es zweckmäßig, die gleichförmigen Teilungen stets wenigstens angenähert nach Bruchteilen von Graden fortschreiten zu lassen.

Quecksilberthermometer eignen sich auch vorzüglich als Maximumthermometer. Wird ein kleiner Quecksilberfaden von bestimmter Länge durch eine kleine Luftblase abgetrennt, so wird derselbe bei steigender Temperatur durch die Spannung der Luft vorwärts geschoben, während er bei sinkender Temperatur infolge der Reibung stehen bleibt und so das Maximum angibt. Durch leichtes Schwingen des Thermometers läßt sich der Faden wieder in die Nähe der Quecksilbersäule bringen. Diese sehr bequemen und zuverlässigen Maximumthermometer haben die von RUTHERFORD angegebenen verdrängt, bei welchen ursprünglich ein Eisenstift, später ein, mittels einer Glasfeder an die Wandungen der Kapillare sich anlehnendes Glasröhrchen (mit einem Eisenstift im Innern) als

Digitized by Google

Index diente, der mittels eines Magneten nach der Beobachtung wieder bis zur Quecksilbersäule zurückgeführt wurde.

Ein anderes, vielfach gebräuchliches Quecksilber-Maximumthermometer beruht auf der oben bereits erwähnten Tatsache, daß Quecksilberfäden an Stellen, wo der Querschnitt sich plötzlich verringert, sehr leicht abreißen. Verengt man daher die Kapillare nahe am unteren Gefäße sehr stark, oder schmilzt man daselbst ein Glassplitterchen ein, so reißt dort der Faden bei sinkender Temperatur und bleibt bei der Maximaltemperatur stehen. Auch hier genügt die beim Schwingen des Thermometers auftretende Zentrifugalkraft, um den Widerstand zu beseitigen und das Quecksilber wieder zu vereinigen.

Diese beiden Formen von Maximumthermometern haben sowohl in der Meteorologie als Stationsthermometer, als auch in der ärztlichen Praxis als Fieberthermometer Eingang gefunden und sich vortrefflich bewährt.

b) Kalibrierung.

Bei konstanter Temperatur sollten gleichen Intervallen des Meßrohres auch gleiche Volumina entsprechen. Da diese Bedingung in aller Strenge selbst dann nicht erfüllt ist, wenn der Verfertiger die Teilung dem Rohre anpaßte, so muß das fertige Rohr kalibriert werden. Dies erfordert die Ausmessung der Länge von Quecksilberfäden, welche um gleiche Strecken verschoben werden.

Zur Abtrennung der Fäden dient folgendes Verfahren:

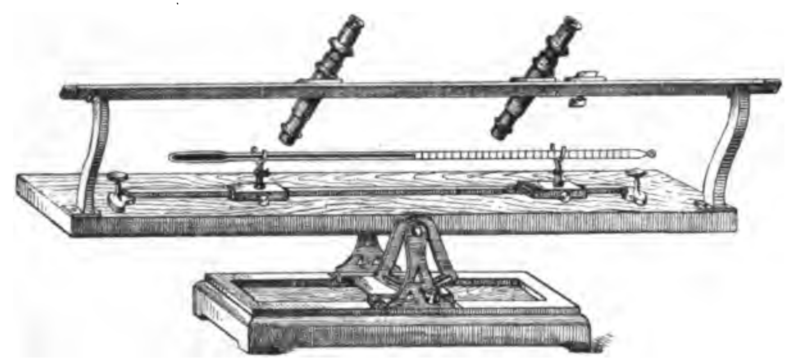
Man neigt das Thermometer, läßt das Quecksilber aus dem Gefäße teilweise in das Meßrohr fließen, dreht es dann rasch erst in die vertikale, dann in die horizontale Lage und klopft mit dem Zeigefinger der rechten Hand in beiden Stellungen leise gegen das obere Ende des Thermometers. Enthält das Quecksilber im Meßrohre nur eine Spur von Luft, so trennt sich ein Faden ab, anderenfalls wiederholt man die Operationen, bis es gelingt, die in dem Gefäße stets vorhandenen, äußerst kleinen Luftmengen an irgend eine Stelle des Meßrohres zu schaffen. Hat der einmal abgetrennte Faden nicht die gewünschte Länge, so kann dieselbe nach vorsichtiger Vereinigung des Quecksilbers durch Erwärmen oder Abkühlen beliebig vergrößert oder verkleinert werden, weil die Trennung meist an der Stelle erfolgt, wo die Vereinigung stattgefunden hat. Mit einiger Geduld und Übung erlangt man bald die erforderliche Geschicklichkeit, um Fäden von bestimmter Länge selbst in Thermometern abzutrennen, die am oberen Ende keine Erweiterung besitzen. Ist eine solche vorhanden, so kann durch Abwerfen von Quecksilber in das obere Gefäß der Faden beliebig verkürzt oder durch Zerteilen und partielles Herausholen des in der Erweiterung befindlichen Quecksilbers verlängert werden. Das Abtrennen der Fäden durch Erhitzen einer Stelle des Meßrohres mittels einer kleinen Flamme ist daher nie notwendig und schon deshalb zu vermeiden, weil dadurch leicht dauernde Änderungen des Kalibers an den betreffenden Stellen herbeigeführt werden können.

Zur Ablesung der Fadenenden kann bei Einschlußthermometern eine mäßig vergrößernde Lupe angewandt werden, nur ist behufs Vermeidung der Parallaxe darauf zu achten, daß die in unmittelbarer Nähe der Kuppe befindlichen Teilstriche nicht gebrochen, sondern gerade erscheinen. Bei Stabthermometern ist es zweckmäßiger, sich eines schwach vergrößernden Mikroskops zu bedienen, welches an einem Schlitten befestigt, parallel zu sich selbst in der Richtung der Längsachse des Thermometers verschiebbar gemacht ist. Dieses selbst wird mittels Y-förmiger Supporte parallel der Gleitschiene in deutliche Sehweite gebracht.

Werden die Fadenlängen an denselben Stellen in den beiden Lagen „Teilung vorn“ und „Teilung hinten“ beobachtet, so ist der Mittelwert von etwaigen parallaktischen Fehlern befreit. Variiert das Lumen beträchtlich, so bewirkt der

Digitized by Google

Unterschied der Kapillardrucke eine langsame Verschiebung des Fadens; dasselbe ist der Fall, wenn das Meßrohr merkliche Mengen von Luft enthält. Durch Neigen des um eine horizontale Achse drehbaren Brettes, auf welchem die Gleitschiene und die Supporte befestigt sind, können die Fäden in jeder Stellung zum



Figur 6.

Stehen gebracht werden. Die Beobachtung langer Fäden wird sehr erleichtert, wenn außer dem mit einer Feinstellung versehenen Mikroskop noch ein zweites, verschiebbares angewandt wird. Allen diesen Bedingungen entspricht der oben in Figur 6 abgebildete, im wesentlichen von J. PERNET angegebene Kalibrierapparat.

Bei den Beobachtungen empfahl F. E. NEUMANN, die Fäden erst von unten bis oben und dann von oben bis unten zu verschieben, beim Hingang das untere Ende der Fäden nahe an den unteren Hauptpunkt, beim Rückgang das obere Ende nahe an den oberen Hauptpunkt zu bringen. Das Mittel der Einstellungen ist alsdann vom Einfluß allfälliger Temperaturänderungen befreit und symmetrisch zur Mitte des Intervalls.

In der folgenden Tabelle sind in Kolumne 1 und 2 die Mittelwerte von Beobachtungen an einem zu chemischen Zwecken bestimmten, in ganze Grade geteilten Thermometer für einen Faden von 50° zusammengestellt.

Tafel I.

Lesung unten	Lesung oben	Faden-länge	Korrektion der Intervalle	Korrektion von 0° ab	Korrekt. d. Hauptpunkte	Reduzierte Korrektionen	Transform. Korrektionen	Gradwerts Korrekt.	Summa der Korrekt.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
−0,15°	50,13°	50,28°	− 2,52°	− 2,52°		− 2,52°	− 0,96°	− 0,34°	− 1,30°
50,80	99,23	48,43	− 0,67	− 3,19	− 3,18°	− 3,18	0	− 0,67	− 0,67
101,44	148,81	47,37	+ 0,39	− 2,80		− 2,82	+ 2,01	− 1,00	+ 1,01
151,72	198,68	46,96	+ 0,80	− 2,00	− 2,04	− 2,04	+ 4,46	− 1,34	+ 3,12
201,81	248,44	46,63	+ 1,13	− 0,87		− 0,89	+ 7,29	− 1,67	+ 5,62
251,74	298,64	46,90	+ 0,86	− 0,01	0	0	+ 9,85	− 2,01	+ 7,84
	Mittel	47,76°							

Die Kolumnen 3 und 4 enthalten die Fadenlängen und deren Mittelwert, sowie die negativ genommenen Überschüsse der ersteren über den letzteren, welche unmittelbar die den einzelnen Intervallen entsprechenden Kaliberkorrektionen darstellen. Durch sukzessive Addition derselben ergeben sich die in Kolumne 5 enthaltenen Korrektionen der gesamten von Null ab gerechneten Intervalle, also die gesuchten, an den einzelnen Lesungen anzubringenden Kaliberkorrektionen.

Digitized by Google

BESSEL hat 1826 (POGG. Ann. 6. 287) bereits bemerkt, daß diese Methode eine Anhäufung der zufälligen Beobachtungsfehler bedinge, die vermieden werde durch Kombination von Beobachtungen mehrerer Fäden von verschiedener Länge, die um dieselben Strecken verschoben werden.

Die durch ihre mehrfachen Annäherungen etwas umständliche Rechnung ist von A. v. OETTINGEN[1] und von THORPE und RÜCKER[2] nicht unwesentlich vereinfacht worden. Sind die Fäden so abgetrennt, daß ihre Längen Multipla der Strecken darstellen, um welche sie verschoben werden, so führt, wie F. E. NEUMANN zeigte, eine übersichtliche Rechnung zu einer vollständigen Auswertung der Beobachtungen. Dasselbe Resultat wird in noch einfacherer Weise erzielt, wenn nach THIESENS[3] Vorschlage die Beobachtungen nicht auf die Hälfte beschränkt, sondern möglichst vollständig angestellt werden.

Nach dieser letzten Methode ausgeführte Beobachtungen mit Fäden von 100^0 und 200^0 Länge, die um 100^0 verschoben wurden, ergaben folgende Resultate:

Faden von 100°			Faden von 200°		
unten	oben	Differenz	unten	oben	Differenz
−2,40°	102,28°	104,68°	−1,38°	201,46°	202,84°
100,04	200,20	100,16	101,36	298,93	197,57
200,53	299,78	99,25			

In der oberen Hälfte (a) von Tafel II sind die Überschüsse der beobachteten Fadenlängen über die nominellen Intervalle 100^0 bezw. 200^0 übersichtlich zusammengestellt.

Tafel II.

(a) I. Annäherung					(b) II. Annäherung		
oben	100°	200°	300°		100°	200°	300°
unten 0°	+ 4,68°	+ 2,84°			+ 1,24° (+2) − 6	+ 0,70° (−1) − 6	
100°	↖	+ 0,16°	− 2,43°			+ 1,37° (−1) + 7	+ 0,82° (+1) + 6
200°			− 0,75°				+ 1,30° (−2) − 0
(c)	[0,100]	[100,200]	[200,300]	(d)	[0,100]	[100,200]	[200,300]
[0,100]	± 0°	+ 4,52°	+ 5,27°		± 0°	− 0,13°	− 0,12°
[100,200]	− 4,52	± 0	+ 0,91		+ 0,13	± 0	− 0,07
[200,300]	− 5,27	− 0,91	± 0		+ 0,12	− 0,07	± 0
Σ	− 9,79°	+ 3,61°	+ 6,18°	Σ'	+ 0,25°	− 0,20°	− 0,05°
δ	− 3,26	+ 1,20	+ 2,06	δ'	+ 0,08	− 0,06	− 0,02
Δ	− 3,26	− 2,06	± 0	Δ'	+ 0,08	+ 0,02	± 0

Jeder dieser Werte entspricht der rechten Seite einer Gleichung von der Form:

$$\lambda - (x_o - x_u) = (l_o - l_u) - [o - u] \quad ,$$

wo l_o und l_u die obere und untere Lesung in der Nähe der Teilstriche o und

---

[1] A. v. OETTINGEN, Über die Korrektion der Thermometer. Dorpat 1865 (enthält verschiedene Kalibrierungsmethoden). T. E. THORPE u. A. W. RÜCKER, Zusammenstellung der Resultate von Kalibrierungen nach verschiedenen Methoden. Rep. of the Committee on the Methods employed in the Calibration of Mercurial Thermometers. Ann. Rep. of British Association. Southampton 1882. — [2] H. WILD, Bericht über die Arbeiten zur Reform der schweizerischen Urmaße. Zürich 1868 und E. DORN, Schriften der physikal.-ökonom. Gesellschaft zu Königsberg. Jahrg. XIII. 1872. — [3] M. THIESEN, Carl Rep. für Exper. Physik XV. p. 285—299, 677—681. 1879.

Digitized by Google

u, x_o und x_u die entsprechenden Kaliberkorrektionen und λ den Überschuß der wahren Fadenlänge über das nominelle Intervall $[o - u]$ bedeuten.

Alle mit demselben Faden gemachten Beobachtungen enthalten dasselbe λ; die x_o und x_u beziehen sich eigentlich auf die genauen Stellen, an denen die Lesungen gerade stattfanden, sie können aber in erster Annäherung überall als für die Teilstriche o und u geltend angesehen werden. Es sind somit mehr Gleichungen als Unbekannte vorhanden. NEUMANN und THIESEN wendeten die Methode der kleinsten Quadrate nicht auf die direkten Beobachtungsergebnisse an, sondern erst auf die Differenzen je zweier aufeinander folgender Fadenlängen und eliminierten dadurch vorerst die mit λ bezeichneten wahren Überschüsse derselben über die nominellen Intervalle.[1]

Aus den beobachteten Fadendifferenzen lassen sich, wenn alle im Prinzip möglichen Beobachtungen vorhanden sind, direkt die relativen Korrektionen aller Intervalle untereinander und somit auch die gegenüber dem mittleren, als Einheit zu wählenden, ableiten, im anderen Falle kann dies je nach der Anordnung der Beobachtungen strenge oder durch sukzessive Annäherung mittelbar geschehen.

Da aus der Verkürzung des Fadens hervorgeht, daß das Rohr sich oben erweitert, so folgt aus der Tafel II(a) beispielsweise, daß das dem Intervall [100,300] entsprechende Volumen um 5,27° größer ist, als dasjenige des Intervalles [0,200], oder, daß (nach Weglassung des gemeinsamen Mittelstückes [100,200])

$$v_{[200,300]} = v_{[0,100]} + 5{,}27^0 \quad .$$

Werden daher in Tafel II(a) in der Richtung des Pfeiles je die unteren Werte von den oberen abgezogen, so ergeben sich, da andererseits

$$v_{[0,100]} = v_{[200,300]} - 5{,}27^0$$

und da ferner jedes Intervall sich selber gleich ist, die in der Tafel II(c) zusammengestellten Vergleichungen aller Intervalle.

Messungen mit einem zu großen Maßstabe erfordern nun eine positive Korrektion. Es entsprechen somit die vertikal untereinander stehenden Zahlen den relativen Korrektionen des am Kopfe angegebenen Intervalles in bezug auf alle Intervalle. Die Mittelwerte δ sind daher die Korrektionen der einzelnen Röhrenstücke gegenüber dem Mittelwerte aller und die sukzessiven Summen Δ entsprechen den vom unteren Endpunkt der Skala an gerechneten Korrektionen der oberen Punkte.

Werden an den Lesungen diese Kaliberkorrektionen angebracht, so erhält man die Werte, die ein vollkommen zylindrisches Rohr von mittlerem Querschnitte geliefert hätte. Die Abweichungen der korrigierten Fadenlängen von dem Mittelwerte derselben geben ein Maß für die Güte der Beobachtungen und gestatten die Genauigkeit dieser, sowie der Korrektionen zu berechnen.

Da die unkorrigierten Fadenlängen um 5° voneinander abweichen, fallen die Enden derselben nicht so strenge mit den Hauptpunkten zusammen, daß die gefundenen Korrektionen ohne weiteres benutzt werden können. Eine unter Berücksichtigung der in Tafel I Kolumne 5 enthaltenen Korrektionen der Zwischenpunkte gezogene Kurve diente zur graphischen Interpolation der an den einzelnen Lesungen anzubringenden Verbesserungen. Ein Vergleich der in der Tafel II unter (a) und (b) einander gegenüber gestellten Werte zeigt, daß zwar die

[1] Je größer die Zahl der Hauptpunkte, desto geringer ist der Einfluß dieser bewußten Abweichung von dem strengen Verfahren. Bei wenig überschüssigen Beobachtungen treffen andererseits die der Methode der kleinsten Quadrate zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zu.

Digitized by Google

korrigierten Fadenlängen im Maximum nur um 0,07° von den Mittelwerten abweichen, jedoch aus dem angeführten Grunde noch einen systematischen Gang aufweisen. Die Rechnung mit den korrigierten Fadenlängen, in II. Annäherung nochmals durchgeführt, liefert die den Korrektionen Δ noch hinzuzufügenden Verbesserungen Δ'; die definitiven Korrektionen der Hauptpunkte sind daher:

$$x_{100} = -3{,}18^{0} \quad , \qquad x_{200} = -2{,}04^{0} \quad .$$

Die mit Hilfe dieser Zahlen in II. Annäherung verbesserten Fadenlängen stimmen nunmehr, wie die in Klammern gesetzten in Hundertstelgraden ausgedrückten Abweichungen vom Mittelwerte beweisen, wesentlich besser überein.

Es ist nun zweckmäßig, die Kaliberkorrektionen der häufig zu beobachtenden Fixpunkte gleich Null zu setzen. Sind in dem der Kalibrierung zugrunde gelegten Systeme die Korrektionen dieser Punkte klein, so genügt eine lineare Interpolation. Sind die Korrektionen dagegen groß, so muß der Änderung der Einheit Rechnung getragen werden und es führt die Überlegung, daß das Verhältnis zweier Fadenlängen, weil unabhängig von der gewählten Einheit, in jedem Systeme dasselbe bleiben muß, sofort zu der strengen Reduktionsformel.

Die Korrektionen zweier Punkte a und b seien in dem ursprünglichen System x_a und x_b, dieselben sollen in dem neuen System gleich y_a und y_b werden. Bezeichnet m einen beliebigen, zwischen a und b oder auch außerhalb gelegenen Punkt, für den im alten System die Korrektion x_m bestimmt ist, so gilt die Relation

$$\frac{(m+x_m)-(a+x_a)}{(b+x_b)-(a+x_a)} = \frac{(m+y_m)-(a+y_a)}{(b+y_b)-(a+y_a)} \quad ,$$

woraus für die gesuchte Korrektion des Punktes m im neuen System folgt:

$$y_m = y_a + (x_m - x_a)\frac{(b+y_b)-(a+y_a)}{(b+x_b)-(a+x_a)} + (m-a)\frac{(y_b-y_a)-(x_b-x_a)}{(b+x_b)-(a+x_a)} \quad ,$$

Auf unseren Fall angewandt, liefert diese Formel die in Kolumne 8, Tafel I, angegebenen endgültigen Werte der Kaliberkorrektionen.

Bei Kombination aller Fäden wächst die Genauigkeit der zu berechnenden Kaliberkorrektionen nahe proportional der Wurzel aus der Anzahl der Beobachtungen, die letztere aber ist proportional dem Quadrate der Zahl der Hauptpunkte. Kalibrierungen in sehr engen Grenzen würden daher zu viele Beobachtungen erfordern. Andererseits ist jedoch (der selbst in sonst guten Röhren auftretenden Unstetigkeiten im Kaliber wegen) erforderlich, die Hauptpunkte recht nahe zu legen, weil sonst bei der graphisch oder rechnerisch durchzuführenden Interpolation zu große Abweichungen von den wahren Werten der Korrektionen auftreten würden. Man wird daher mit Vorteil, je nach der anzustrebenden Genauigkeit entweder wie oben, mittels eines kurzen Fadens die relativen Korrektionen der Zwischenpunkte ermitteln, oder nach MAREK[1] die Kalibrierung zunächst für wenige Hauptpunkte erster Ordnung und dann erst in den dadurch gegebenen Partialsystemen durchführen und die für die Zwischenpunkte gefundenen Korrektionen mit Hilfe der oben gegebenen Formel auf diejenigen der Hauptpunkte beziehen. Dieses Verfahren ist namentlich anzuwenden, wenn behufs Verkürzung des Meßrohres in diesem Erweiterungen von bestimmter Kapazität eingeschaltet sind. Ist nur eine Erweiterung vorhanden, deren Volumen kleiner ist als die Hälfte desjenigen des gesamten Meßrohres, so kann die Kali-

[1] W. J. MAREK, CARLS Rep. für Exp. Physik **15.** 300—319. 1879. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome II, p. 35—40; IV, p. 18—52; V, p. 1—82. CLEVELAND u. ABBE, Rep. of Sign. Office for 1887. CH. GUILLUAME, Traité pratique de la thermométrie de précision. Paris 1889.

Digitized by Google

brierung, wie THIESEN dies für das Normalthermometer N der Normalaichungskommission zu Berlin getan, nach der von ihm angegebenen Methode durchgeführt werden.

Wie bereits bemerkt, stimmen erfahrungsgemäß[1] bei einer größeren Zahl von Beobachtungen die nach der NEUMANN-THIESENschen Methode ermittelten und die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Korrektionen innerhalb der Grenzen der wahrscheinlichen Fehler effektiv überein. Da diese auch ohne Anwendung von Mikrometern beliebig klein gehalten werden können, so läßt sich auch für die NEUMANN-THIESENsche Berechnungsweise der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung aus den übrig bleibenden Fehlern v nach der bekannten Formel berechnen:

$$E_w = 0{,}67 \sqrt{\frac{\Sigma(v\,v)}{b-u}} = 0{,}67 \sqrt{\frac{2\,\Sigma(v\,v)}{(n-2)(n-1)}} \quad ,$$

wenn b die Zahl der beobachteten Fadenlängen, u diejenige aller Unbekannten (die Summe der Zahl der Fadenlängen und der ermittelten Korrektionen), n die Zahl der Intervalle bedeutet. Durch Multiplikation von E_w mit dem der Zahl n entsprechenden Faktor[2] f erhält man den wahrscheinlichen Fehler E_c einer Korrektion:

$n =$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$f =$	0,67	0,61	0,57	0,53	0,50	0,47	0,44	0,42	0,41	0,39	0,38

$n =$	14	15	16	17	18	19	20
$f =$	0,36	0,35	0,34	0,33	0,32	0,32	0,31

Für die oben mitgeteilte Kalibrierung ergibt sich demnach aus den übrig bleibenden Fehlern in I. und II. Annäherung v und (v) Tafel II(b)

I. Annäherung		II. Annäherung	
$E_w = \pm\ 0{,}18^0$,	$E_c = \pm\ 0{,}12^0$	$E_w = \pm\ 0{,}015^0$,	$E_c = \pm\ 0{,}010^0$,

woraus die Berechtigung der II. Annäherung erhellt.

c) Einfluß des Druckes.

Die Angaben der Thermometer hängen außer von der Temperatur (allerdings in geringem Maße), auch von den Drucken ab, die im Innern und außen auf den Wandungen des Gefäßes lasten.[3] Der äußere Druck kann leicht gemessen werden, der innere variiert mit der Neigung des Thermometers gegen den Horizont und in unkontrollierbarer Weise mit der Kuppenhöhe des Fadens.[4] An genauen Messungen müssen daher Korrektionen angebracht werden, um dieselben auf den äußeren Druck von 760 mm Quecksilber und den inneren, mittleren, durch die Oberflächenspannung des Quecksilbers ausgeübten Druck zu beziehen. Es sei P der äußere Druck, β_e die Standänderung in Graden, welche das Thermometer bei einer Variation desselben pro Millimeter erfährt, β_i die entsprechende

[1] Travaux et Mém. IV. p. 44. 1886. Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. 1. p. 39—67. Berlin 1894. — [2] M. THIESEN, CARLS Rep. für Exp. Physik 15. 285—299. 677—681. 1879. J. PERNET, Travaux et Mémoires VI, P. p. 32. — [3] EGEN, POGG. Ann. 11. 1827. A. v. OETTINGEN, Inaug.-Dissert. Dorpat 1865. W. J. MAREK, CARLS Rep. für Exp. Physik 16. 1891. MILLS zeigte, daß bis zu 134 Atmosphären die Volumsverkleinerungen des Gefäßes den Drucksteigerungen genau proportional seien. Edinburgh, Phil. Trans. 29. II. p. 588. F. E. NEUMANN, Vorlesungen über Elastizität, herausgegeben von O. E. MEYER. Leipzig 1885. — [4] Bei sehr engen Röhren und dünnen Wandungen der Gefäße können die hierdurch bedingten Unsicherheiten bei fallender Temperatur bis zu 0,06° betragen, während sie bei steigender fast unmerklich sind. Vgl. Ztschr. für Instrumentenk. 6. 377. 1886.

Digitized by Google

Größe für den inneren Druck, α die Neigung des Thermometers gegen den Horizont, l_t die Länge der Quecksilbersäule von der Mitte des Gefäßes abgerechnet und δ_0 bezw. δ_t die Dichte derselben bei den Temperaturen o und t, so ist die an der Lesung t anzubringende Korrektion:

$$\gamma = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin\alpha - \beta_e (P - 760) \quad .$$

Der Wert von β_e liegt je nach der Dicke der Wandungen zwischen den Grenzen 0,0001° bis 0,0004°; β_i ist im allgemeinen um 0,000015 größer als β_e, teils wegen der Kompressibilität des Quecksilbers und des Glases, teils wegen der im Gefäße fast stets vorhandenen Spuren von Luft oder Dampf.

Bei feinen Thermometern machen sich somit bereits die Luftdruckschwankungen bemerklich; viel größer sind namentlich bei höheren Temperaturen die Variationen der Angaben, welche infolge der starken Unterschiede des inneren Druckes in vertikaler und horizontaler Lage auftreten. Dieselben können bei Siedepunktsbestimmungen 0,1 bis 0,3° erreichen.

Durch Beobachtungen der Standänderungen, die bei der Neigung des Thermometers um bestimmte Winkel oder bei gemessenen Variationen des äußeren Druckes eintreten, sind die Koeffizienten β_i und β_e leicht zu ermitteln.[1] Jedenfalls muß wenigstens, wie REGNAULT dies bereits getan, die Siedepunktsbestimmung in beiden Lagen vorgenommen und für jede Stellung der entsprechende Gradwert abgeleitet werden. Kennt man die Druckkoeffizienten, so bieten die auf die horizontale Lage reduzierten Siedepunktsbeobachtungen den besten Prüfstein für die Zuverlässigkeit der Angaben der Thermometer.

d) Bestimmung des Gradwertes.

Behufs Auswertung der durch die Teilung begrenzten und auf ein gleichmäßiges Kaliber reduzierten Intervalle müssen zunächst die Fixpunkte bestimmt werden, d. h. der Stand des Quecksilbers im Meßrohre, wenn das Thermometer sich im schmelzenden Eise, bezw. im Dampfe des unter dem Normaldrucke siedenden Wassers befindet. —

Nach den Beschlüssen des internationalen Meteorologenkongresses zu Rom und des internationalen Komitees für Maß und Gewicht entspricht der Normaldruck[2] einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe und normaler Dichte im Niveau des Meeres und unter 45° Breite. Wird die Seehöhe eines Ortes mit H, die Breite mit φ bezeichnet, so ist nach internationaler Übereinkunft zu setzen[3]

$$\frac{g_{\varphi H}}{g_{45}} = (1 - 0{,}00259 \cdot \cos 2\varphi)(1 - 0{,}000000196\, H) \quad .$$

Die hieraus sich ergebenden Reduktionen sind nicht zu vernachlässigen. So besteht beispielsweise zwischen dem in Petersburg und dem in Madrid beobachteten Barometerstande von 760 mm ein tatsächlicher Unterschied von 1,5 mm, welchem eine Differenz in den Siedetemperaturen von einem halben Zehntelgrade entspricht.

Auf die Bestimmung der Fixpunkte muß einige Sorgfalt verwendet werden, weil leicht konstante Fehler entstehen. Bei diesen Messungen ist es zweckmäßig, ein Mikrometer anzuwenden, wenn eine große Genauigkeit erzielt werden soll.

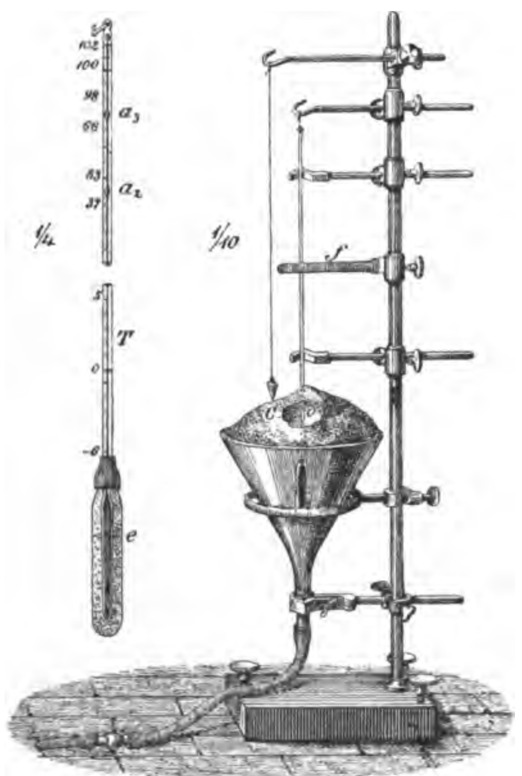
---

[1] Die von MAREK und CHAPPUIS angegebenen Apparate sind in GUILLAUMES Thermométrie, sowie in Travaux et Mémoires II und V beschrieben. Neuere Apparate und Untersuchungen finden sich in dem I. Bande der wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin 1894. p. 67—81. — [2] LAPLACE machte schon daurauf aufmerksam, daß die Druckmessungen wegen der Änderung, welche die Schwere mit der Breite und Höhe erfahre, korrigiert werden müßten, um vergleichbar zu sein und schlug für die Messung des Luftdruckes den jetzt angenommenen Normaldruck vor. — [3] Travaux et Mémoires I. 1.

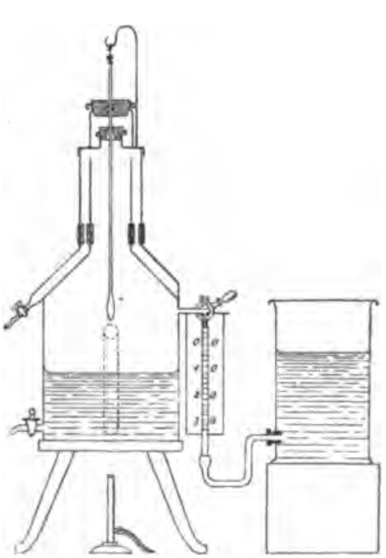
Digitized by Google

Eispunktsbestimmung.

Da schon kleine Spuren von Salz den Schmelzpunkt des Eises erheblich zu erniedrigen vermögen, so sollte eigentlich nur Eis aus destilliertem Wasser benutzt werden. Es stimmen jedoch die mit reinem, fein geschabten und mit destilliertem Wasser getränkten Eis oder Schnee erhaltenen Eispunkte auf wenige Tausendstel mit denjenigen überein, die in Eis aus luftfreiem destillierten Wasser beobachtet werden.[1] Trockenes Eis und trockener Schnee geben, weil meist unterkühlt, unter Umständen bis um 0,2° zu niedrige Werte, ebenso das käufliche künstliche Eis, welches oft große Mengen von Salz enthält. Sowohl Unterkühlungen, als auch Erwärmungen werden vermieden, wenn das Schmelzwasser nicht frei abläuft; jedoch darf nur so viel Wasser vorhanden sein, als gerade zur Verdrängung der Luft notwendig ist.



Figur 7.


Figur 8.

Der in Figur 7 abgebildete einfache Eispunktsapparat hat sich gut bewährt; er gestattet, das Thermometer vertikal zu stellen und um seine Achse zu drehen, da die Feder *f* das Meßrohr nur sanft an die *y*-förmigen Träger anpreßt.

Zu Beobachtungen in ganz reinem Eise dient ferner ein kleines mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß, in welchem man einen Glasstab von der Dicke des Thermometers erst einfrieren, dann lostauen läßt und ihn durch das Thermometer ersetzt. Dieses wird mit dem durch einen Kautschukring leicht verschlossenen Gefäße in den Eispunktsapparat eingesenkt.

Siedepunktsbestimmung.

CAVENDISH hat zuerst bemerkt (Phil. Trans. 1777), daß übereinstimmende Siedepunkte nur im gesättigten Dampfe von siedendem Wasser zu erhalten seien,

[1] J. PERNET, Ztschr. f. Meteorologie **14.** 130. 206. 263. 1880. Travaux et Mémoires. Tome I, 1881; Séances de la Société fr. de Physique. p. 136. Paris 1881. W. JAEGER u. E. GUMLICH, Wiss. Abh. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. **I.** 83. Berlin 1894.

Digitized by Google

und daß Abweichungen bis zu $2^1/_2{}^0$ F. auftreten, wenn die Thermometer in das Wasser eintauchen. Er empfahl eine einfache Siederöhre, welche durch schlechte Wärmeleiter gegen äußere Temperatureinflüsse geschützt war. Erst RUDBERG (POGG. Ann. **40**) benutzte die doppelwandige Siederöhre, die von REGNAULT nur unwesentlich modifiziert und mit einem *u*-förmigen Manometer versehen wurde (POGG. Ann. **55**). Dieses letztere kommuniziert zwar mit dem inneren Dampfraum, ist jedoch zu unempfindlich. Infolgedessen zeigt es auch den Unterdruck nicht an, der in neueren Apparaten mit zu sehr verengten Querschnitten durch den strömenden Dampf erzeugt werden kann und verfehlt daher gänzlich seinen Zweck.

Der in obenstehender Figur 8 in $^1/_{15}$ natürlicher Größe abgebildete einfache Apparat gestattet in einwurfsfreier Weise den Druck zu messen und innerhalb etwa 10 cm Wasser zu variieren. In die Wandung des Dampfkessels mündet der Stutzen eines Dreiweghahnes, welcher das Manometer mit der äußeren Luft oder mit dem Dampfkessel in Verbindung setzt. Die Differenz der Ablesungen entspricht dem Überdrucke, welcher durch teilweises Schließen oder völliges Öffnen der Abdampfhähne variiert werden kann. Behufs Vermeidung der Parallaxe ist das Thermometer um seine Achse drehbar gemacht, indem sein oberes Ende durch einen Pfropfen hindurch gezogen ist, der in einem mit dem Deckel fest verbundenen Bügel sitzt. Der das Dampfrohr verschließende Pfropfen ist konisch ausgehöhlt und schließt nicht dampfdicht an das Thermometer an. Ist dasselbe von Fett befreit, so kann der Siedepunkt durch den Dampf hindurch abgelesen werden, indem das Kondensationswasser glatt abläuft. So wird bei Anwendung von Siederöhren von passender Länge in einfachster Weise jegliche Korrektion wegen des herausragenden Fadens vermieden.

Zu den auf 0^0 reduzierten Barometerständen, bei welchen außer den durch die Kapillarkräfte bedingten keineswegs unerheblichen Korrektionen[1], noch diejenigen wegen abfällig im Vakuum enthaltener Luft und der Änderung der Schwere zu berücksichtigen sind, ist noch der auf Quecksilber bezogene, am Wassermanometer beobachtete Druck hinzu zu addieren.

Die nachfolgende Tafel enthält die Siedetemperaturen für Normaldrucke von 700–800 mm, die von H. F. WIEBE[2] auf Grund neuer von ihm in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angestellten Versuche berechnet worden ist.

Siedetemperaturen.

Barometer-stände	Millimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
mm										
700	97,714°	754	793	832	872	911	950	989	*028	*067
10	98,106	145	184	223	262	301	340	378	417	455
20	98,494	532	571	609	648	686	724	763	801	839
30	98,877	915	953	991	*029	*067	*105	*142	*180	*218
40	99,256	293	331	368	406	443	481	518	555	593
50	99,630	667	704	741	778	815	852	889	926	963
60	100,000	037	074	110	147	184	220	257	293	330
70	100,366	402	439	475	511	548	584	620	656	692
80	100,728	764	800	836	872	908	943	979	*015	*051
90	101,086	122	157	193	228	264	299	335	370	405
800	101,441									

[1] Ztschr. f. Instrumentenk. **6**. 377. Über die durch Kapillarkräfte bedingten Korrektionen. 1886. — [2] H. F. WIEBE, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes zwischen 76 und 101,5°. Braunschweig 1894. Zweite Auflage mit Korrektionen auf das Wasserstoffthermometer. Braunschweig 1903.

Digitized by Google

In den Handbüchern findet man meist die von O. J. BROCH aus den Beobachtungen von REGNAULT abgeleitete Tafel für die Spannkraft des Wasserdampfes. Diese Tafel ist jedoch keineswegs so genau, als man allgemein anzunehmen pflegt, da zwischen den direkt beobachteten und den berechneten Drucken in der Nähe von 100 die folgenden Abweichungen bestehen[1]:

bei	90,76	99,80	99,84	99,90	99,93	100,14	100,18	100,19	100,72	100,75°
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
$B-R$	+ 0,73	+ 0,21	− 3,79	− 0,54	+ 0,06	− 0,16	+ 1,04	+ 0,17	− 3,55	− 3,33

Diese Differenzen sind zu groß, als daß ihr Einfluß in der ausgeglichenen Funktion nicht merklich wäre. In der Tat haben auch H. WILD[2] und H. F. WIEBE[3] nicht unbeträchtliche systematische Abweichungen nachgewiesen. Nach den Beobachtungen des letzteren beträgt für einen Barometerstand B im Intervall zwischen 700 und 800 mm die Verbesserung der REGNAULT-BROCHschen Tafel 1,1 (B — 760) Zehntausendstelgrade und stimmen nach der Erfahrung von J. PERNET die alsdann erhaltenen Siedepunktkorrektionen bei verschiedenen Drucken besser überein. Es ist daher namentlich für hypsothermometrische Zwecke die oben mitgeteilte Tafel von H. F. WIEBE derjenigen von REGNAULT-BROCH vorzuziehen bis neue grundlegende Versuche vorliegen.

Berechnung des Gradwertes.

Bezeichnen l_e und l_T die für Kaliberfehler und Druckeinflüsse korrigierten Lesungen bei Null und T, so ist die dem Temperaturintervall von 100° entsprechende Fundamentaldistanz bezw. der Gradwert eines Skalenteiles

$$f = \frac{(l_T - l_e)}{T} 100 \quad ; \qquad 1^\sigma = \frac{T}{(l_T - l_e)}$$

und wenn das Thermometer direkt in Zentesimalgrade geteilt ist, so folgt, da die Eispunktskorrektion $\Delta_e = 0 - l_e$, und die Siedepunktskorrektion $\Delta_T = T - l_T$ für die Korrektion der Fundamentaldistanz

$$\Delta f = \frac{(\Delta_T - \Delta_e) 100}{T}$$

und für die an der Differenz der Lesungen l_t und l_e anzubringenden Gradwertkorrektion

$$c = \frac{\Delta f (l_t - l_e)}{100} = \frac{(l_t - l_e)(\Delta_T - \Delta_e)}{T} \quad .$$

An dem bereits erwähnten chemischen Thermometer waren die beobachteten Eispunkte und Siedepunkte die folgenden:

Eispunkt (vorher) Lesung	Eispunkt (vorher) Korrekt.	Barometer	Siedetemp.	Siedepunkt Lesung	Siedepunkt Korrekt.	Eispunkt (nachher) Lesung	Eispunkt (nachher) Korrekt.
0,00°	0	719,55 mm	98,48°	98,40°	+ 0,08°	− 0,67°	+ 0,67°
		719,63 mm	98,48	98,39	+ 0,09	− 0,82	+ 0,82
		719,50 mm	98,48	98,43	+ 0,05	− 0,70	+ 0,70

Es hat sich somit infolge der Siedepunktsbestimmung der Eispunkt erst bis zu einem Minimum (— 0,82°) erniedrigt und dann etwas gehoben, während der Siedepunkt erst konstant blieb und dann ebenfalls etwas in die Höhe ging.

[1] Travaux et Mémoires du Bureau international des poids mesures. Tome I, p. A. 32. — [2] H. WILD, Mélanges physiques et chimiques VIII, p. 263. St. Petersbourg 1893. — [3] H. F. WIEBE, Ztschr. f. Instrumentenk. 8. 329. 1893.

Digitized by Google

Je nachdem nun der Berechnung des Fundamentalabstandes der Eispunkt vor der Siedepunktsbestimmung, oder der nach derselben beobachtete Eispunkt zugrunde gelegt wird[1], ändert sich bei diesem Thermometer der Gradwert um 8 pro Mille, so daß schon dadurch allein bei 350° die Temperaturen nahe um $2\frac{1}{2}$ Grade verschieden ausfallen können.

Es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit einer prinzipiellen Entscheidung, ob die nach langer Ruhe eingetretenen gehobenen Eispunkte, oder aber die unmittelbar nach den Siedepunktsbestimmungen eintretenden niedrigeren, die sogen. deprimierten Eispunkte berücksichtigt werden sollen.

e) Thermische Nachwirkung.

Bewegungen der sogenannten Fixpunkte.

Bei älteren Thermometern aus Thüringer Glas treten während einer Siedepunktsbestimmung schon in den ersten Minuten beträchtliche Erniedrigungen des Siedepunktes und des Eispunktes ein. In innigem Zusammenhange mit diesen raschen, zeitweiligen Depressionen der Fixpunkte stehen die langsameren Hebungen, welche diese im Laufe der Zeit, oder nach lange andauernden Erwärmungen erleiden. Die gemeinsame Ursache beider ist die sogen. thermische Nachwirkung.

Wird Glas von einer bestimmten Temperatur auf eine höhere gebracht und dann rasch wieder auf die frühere abgekühlt, so erreicht das Volumen nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit wieder seine ursprüngliche Größe.[2] Bei der Anfertigung des Thermometers wurde bisher auf die Kühlung keine besondere Sorgfalt verwendet und es blieb daher eine Ausweitung des Gefäßes zurück, deren allmähliches Verschwinden ein stetiges Steigen der Fixpunkte zur Folge hatte. Durch andauerndes Erhitzen[3] und durch langsames Abkühlen der Thermometer konnten die Hebungen zwar wesentlich beschleunigt, und die nach Erwärmungen und raschen Abkühlungen auftretenden vorübergehenden Erniedrigungen der Fundamentalpunkte etwas beschränkt, jedoch nicht vollständig beseitigt werden.[4]

Mit Ausnahme des von REGNAULT benutzten Kristallglases von Choisy le Roi zeigten die meisten französischen und auch die englischen Gläser ähnliche (wenn auch etwas geringere) thermische Nachwirkungen wie die Thüringer.

Solange die stetige Hebung der Fixpunkte und die zeitweiligen Erniedrigungen derselben nicht auseinander gehalten wurden, auch der Einfluß der Zeit keine Berücksichtigung fand, konnten gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Erwärmungstemperaturen und den Fixpunktsbewegungen auch nicht aufgefunden werden und es galt daher das Quecksilberthermometer lange Zeit zu Unrecht für ein unzuverlässiges Instrument.

WILD[5] hat zuerst beobachtet, daß nach wiederholten Siedepunktsbestimmungen der Eispunkt nur bis zu einer gewissen Grenze sinke, dann aber konstant bleibe

---

[1] Den in Tafel I, Kolumne 9, p. 16 eingetragenen Gradwertskorrektionen, die zu den Kaliberkorrektionen addiert werden müssen, um die in Kolumne 10 angegebenen totalen Korrektionen zu erhalten, liegt der Mittelwert der nach den Siedepunktsbestimmungen beobachteten Eispunkte zugrunde. Da die wahre Siedetemperatur 98,48°, die beobachtete 98,41° beträgt, so ist $\Delta_T = +0{,}07$; $\Delta_e = -0{,}73$, somit $\Delta_f = -0{,}67°$. — [2] Dies ist von DESPRETZ bereits 1836 ausgesprochen worden, blieb aber unbeachtet. Ann. Chim. et Phys. (2) Tome 61, p. 320. 1836. — [3] Dieses Verhalten der thermischen Nachwirkung stimmt vollständig mit der bereits 1863 von F. KOHLRAUSCH beobachteten Tatsache überein, wonach elastische Nachwirkungen bei höheren Temperaturen rascher verschwinden als bei niederen. POGG. Ann. **128**. 1. 1866. Der innige Zusammenhang dieser Erscheinungen ist neuerdings von WEIDMANN (WIED. Ann. **29**. 214. 1886) nachgewiesen worden. — [4] Es erhellt daraus die Zweckmäßigkeit des von KOPP (POGG. Ann. **72**. 8. 1847) angewandten Verfahrens durch Erwärmung der Thermometer auf höhere Temperaturen die Eispunktsvariationen bei niedrigeren Temperaturen zu verringern. — [5] H. WILD, Repertorium für Meteorologie. Tom. III, p. 109. St. Petersburg 1874.

Digitized by Google

und daß alsdann auch der Siedepunkt seinen niedrigsten Stand erreicht habe. Auf diese Erfahrung gestützt, hat Pernet[1] eingehend die Eispunktserniedrigungen untersucht, welche zwischen Null und 100° gelegene Temperaturen herbeiführen, und, im Gegensatze zu den früher verbreiteten Ansichten gefunden, daß diese Eispunktsbewegungen ganz bestimmten Gesetzen unterworfen seien.

Die Depressionen der Eispunkte sind in hohem Grade von der Zeitdauer der Erwärmung abhängig. Sowohl die Senkungen als auch die Hebungen der Eispunkte erfolgen anfangs rasch, dann immer langsamer und streben einer bestimmten Grenze zu. Bei höheren Temperaturen verlaufen die Nachwirkungen rascher als bei niedrigen, die Senkungen schneller als die Hebungen. Bei den untersuchten Thermometern aus Thüringer Glas waren ferner die nach Erwärmungen im Temperaturintervall Null bis 100 eingetretenen Maximaldepressionen des Eispunktes sehr nahe proportional dem Quadrate der Temperaturen. Nach seitherigen Beobachtungen von Marek, Benoît, Pernet und Guillaume[2] ist dies auch annähernd der Fall für Thermometer aus gewöhnlichem und aus bleihaltigem französischem Glase. Daß jedoch nicht alle Thermometer sich so verhalten und die Depressionen zweckmäßig allgemeiner durch eine zweigliedrige Funktion darzustellen sind, zeigte zuerst Thiesen in den Metronomischen Beiträgen Nr. 3. Berlin 1881, p. 17.

In der Tat lassen auch die Mittelwerte der von Crafts[3] an Thermometern aus deutschem und französischem Glase beobachteten Depressionen nach Erwärmungen auf hohe Temperaturen deutlich erkennen, daß die Eispunktserniedrigungen langsamer als proportional dem Quadrate der Temperatur wachsen.

Temperatur	40	60	80	100	160	218	260	306	355°
Depression	0,02	0,06	0,19	0,31	0,71	0,98	1,19	1,48	2,06°

Es ist demnach die nach einer längeren Erwärmung auf t^0 eintretende Depression D_t des Eispunktes nach langer Ruhe im allgemeinen gegeben durch eine Funktion von der Form[4]:

$$D_t = at + bt^2 \quad ,$$

wo a und b zwei von der Natur der Glassorte abhängige Konstanten bedeuten.

Bei Thermometern aus schwer schmelzbarem Glase sind nach den Beobachtungen von Wiebe, Guillaume, Böttcher und Marek die Depressionen sehr viel kleiner und innerhalb 0—100 den Temperaturen nahezu proportional.

Bei Thermometern mit starken Nachwirkungen fand ferner Pernet, daß die Depressionen nicht lediglich von der Lage des jeweiligen Eispunktes, sondern auch von dem Wege abhängen, auf welchem dieser seinen Stand erreichte, so daß die Superposition der Nachwirkungen die Eispunktsbewegungen kompliziert.

Bei lange anhaltenden Erwärmungen auf höhere Temperaturen überwiegen sehr bald die beträchtlichen Hebungen der Eispunkte die geringeren Depressionen.

Nach den älteren Untersuchungen von Person[5] und Welsh[6] und den neueren sehr sorgfältigen und ausgedehnten Arbeiten von Crafts[7] und Wiebe[8]

[1] J. Pernet, Beiträge zur Thermometrie I. Über die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer, Carls Rep. **11.** Travaux et Mémoires. Tome I, Abt. II, Paris 1881. In der ersten dieser beiden Publikationen findet sich eine ausführliche Kritik der früheren Arbeiten über diesen Gegenstand. — [2] Travaux et Mémoires. Tome I, II, III, IV, V; Traité de Thermométrie. Paris 1889. — [3] J. M. Crafts, Bull. de la Soc. de Chim. Paris 1883. — [4] Nach Mills Edinburgh Trans. XXIX, Part. II, p. 568 lassen sich andererseits die Eispunktshebungen durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen; dies trifft jedoch nur bei dem für die Thermometrie unwichtigen Falle zu, wo das Thermometer längere Zeit auf derselben Temperatur verweilt, da ja die Geschwindigkeit der Hebung bei hohen Temperaturen größer ist als bei nederen. — [5] Person, C. R. **19.** 13. 14. 1844. — [6] Welsh, Report of the 23. Meeting of the Britisch Association for the Advancement of Science held at Hull im September 1853. London 1854, II. part., p. 34. — [7] J. M. Crafts, C. R. **91.** 291. 370. 413. 574. 1880; **94.** 1298; **95.** 836 u. 910. 1882; Bull. Soc. Chim. Paris 1883. — [8] H. F. Wiebe, Metronomische Beiträge Nr. 3. Berlin 1881. Ztschr. f. Instrumentenk. **8.** 373. 1888.

Digitized by Google

ergibt sich, daß durch langes Erhitzen auf hohe Temperaturen die Eispunkte älterer Thermometer aus Thüringer Glas um viele Grade gehoben werden können. CRAFTS beobachtete ferner, daß alsdann der Abstand der Fixpunkte sich etwas vergrößere, also der Ausdehnungskoeffizient des Glases sich verkleinere, andererseits fand H. WIEBE, daß die Hebung der Eispunkte, mit einer Gasausscheidung im Innern des Thermometers verbunden sei.[1] Wie sehr solche Hebungen der Eispunkte die Messungen bei höheren Temperaturen beeinflussen können, geht aus Beobachtungen von CRAFTS hervor, der Thermometer aus französischem Kristallglas (mit 18 % Bleioxyd) einer Versuchsreihe unterwarf, wie sie bei chemischen Operationen vorzukommen pflegen. Die Fixpunkte erlitten während dieser Zeit die folgenden Änderungen:

Thermometer Nr.	45	46	47	50	52	53	54
Hebung des Eispunktes	2,11	1,24	1,36	2,76	2,38	3,39	2,40°
Vergrößerung des Intervalls [0,100]	0,14	0,06	0,05	0,13	0,10	0,19	0,07°

CRAFTS erhitzte ferner die Thermometer 1, 2, 3, 4 aus französischem Kristallglas, sowie die Thermometer 5, 6, 7 aus gewöhnlichem deutschen Glase 11 Tage auf 355°, andererseits die Thermometer 11, 13 und 15 aus französischem Kristallglase während 3 Jahren auf 166°, 206° bezw. 266° und beobachtete die folgenden Verschiebungen der Fixpunkte:

Thermometer Nr.	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13
Erwärmungstemperatur	355	355	355	355	355	355	355	166	206	266°
Hebung des Eispunktes	23,0	24,0	26,0	16,6	11,0	15,8	11,7	9,9	12,0	13,7°
Vergrößerung des Intervalls [0,100]	0,9	0,45	0,85	0,50	0,70	0,80	0,50	0,94	0,77	1,30°

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß lange Erwärmungen auf mittlere Temperaturen ähnlich wirken wie kurze Erwärmungen auf höhere Temperaturen.

Da der mittleren Hebung des Eispunktes der auf 355° erhitzten Thermometer Nr. 1—7 eine Vergrößerung des Fundamentalabstandes um 0,67° entsprach, so schloß CRAFTS daraus[2], daß infolge der andauernden Erwärmung der Ausdehnungskoeffizient des Glases sich um 2 % verkleinert habe, bei Gewichtsthermometern war der Einfluß der Erwärmung etwas geringer. CH. GUILLAUME[3] bemerkte jedoch, daß von den beobachteten Vergrößerungen der Fundamentalabstände der Betrag der Verkleinerung des Meßrohres in Abzug zu bringen sei, und daß alsdann die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases etwa halb so groß ausfalle.

In neuerer Zeit hat L. BAUDIN[4] durch Kalibrierungen und Längenmessungen den direkten experimentellen Beweis für Volumsänderungen von Kapillarröhren erbracht. Er fand, daß durch anhaltende Erwärmungen auf 445° das nur zum Teil in das Bad eingetauchte Meßrohr eines Thermometers eine relative Verkürzung des Volumens und eine entsprechende Verkleinerung des unteren Teiles gegenüber dem oberen erlitt, daß diese Änderungen den Hebungen des Eispunktes proportional waren und die Verkleinerung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases schließlich dennoch 2 % betrug.

---

[1] H. F. WIEBE, Ztschr. f. Instrumentenk. 8. 381. 1888. Metronomische Beiträge Nr. 3. Berlin 1881. — [2] J. M. CRAFTS, Sur les variations du coëfficient de dilatation du verre. C. R. 91. 413. 1880. — [3] CH. GUILLAUME, Traité de Thermométrie. p. 167. 1889. — [4] L. BAUDIN, C. R. Tome CXIV, p. 971. 1893. Daß das Volumen von Kapillarröhren relative Änderungen erleide, hatte PERNET bereits durch Kalibrierungen nachgewiesen und LEMAN hatte gefunden, daß eine Verkürzung der Röhren eintrete. Travaux et Mémoires. Tome IV, p. 45; Wissensch. Abh. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. I. 41 u. 100.

Digitized by Google

Nach den Erfahrungen von CRAFTS genügt bei Thermometern mit starken thermischen Nachwirkungen sogar eine längere Erwärmung auf 100°, um eine Hebung des Eispunktes um 0,15° und eine Vergrößerung des Fundamentalabstandes um 0,05° herbeizuführen. Andererseits blieb bei den Beobachtungen von H. WIEBE trotz lange andauerndem Sieden der Fundamentalabstand der deprimierten Fixpunkte selbst bei Thermometern aus Thüringerglase konstant.

Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Glases.

Eine wesentliche Förderung erwuchs der Thermometrie aus der durch REGNAULTS Arbeiten eingeleiteten Erkenntnis, daß der Gang der Ausdehnung des Glases, und wohl auch die thermischen Nachwirkungen von der chemischen Zusammensetzung abhängen.[1] Von R. WEBER[2] und, auf Anregung der kaiserlichen Normalaichungskommission, von Dr. SCHOTT in Jena und H. F. WIEBE[3] in Berlin ausgeführte systematische Untersuchungen führten zu dem Resultate, daß das Verhältnis der in dem Glase meist gleichzeitig vorhandenen Quantitäten von Natron- und Kalisilikaten wesentlich die Größe der Nachwirkungen bedinge. Reine Kali- und reine Natrongläser sind nahezu nachwirkungsfrei; die größten Nachwirkungen treten auf, wenn das Glas gleiche Anteile von Natron- und Kalisilikaten enthält. Daß auch der Kalkgehalt einen nicht unwesentlichen, die Nachwirkung verringernden Einfluß ausübt, geht aus der nachfolgenden Tabelle deutlich hervor.

Bezeichnung des Glases	Thermometer Nr.	Aluminiumoxyd	Kieselsäure	Natron	Kali	Bleioxyd	Zinkoxyd	Kalk	Tonerde	Magnesia	Manganoxyd	Borsäure	Depression für 100°
XIV^{III}	120	—	69,0	14,0	—	—	7	7,0	1,0	—	—	2	0,06
XVI^{III} (Jenaer Normalglas)	121	—	67,5	14,0	—	—	7	7,0	2,5	—	—	2	0,06
XVII^{III}	127	—	69,0	15,0	10,5	—	—	—	5,0	—	—	—	1,05
XVIII^{III}	132	—	52,0	—	9,0	—	30	—	—	—	—	9	0,04
XX^{III}	134	—	67,2	7,5	7,5	—	—	16,0	1,5	—	—	—	0,20
59^{III}	—	5	72,0	11,0	—	—	—	—	—	—	—	12	0,02
Englisches Kristallglas	90	—	49,5	1,5	12,3	33,9	—	1,2	0,4	0,7	0,1	—	0,27
Älteres deutsches Thermometerglas	F_1	—	64,7	1,5	18,9	—	—	13,4	0,8	0,3	—	—	0,15
Thüringer Glas	F_3	—	68,6	16,9	3,6	—	—	7,4	2,9	0,4	0,3	—	0,38
Thüringer Glas (anderer Sorte)	F_4	—	66,7	12,7	10,6	—	—	8,7	0,5	0,2	0,1	—	0,66
Französisches Hartglas	Tonnelot	—	71,5	11,0	0,4	—	—	14,5	1,5	—	—	—	0,10

Die große praktische Bedeutung dieser Arbeiten erhellt am besten aus der Tatsache, daß bei älteren Thermometern aus gewöhnlichem Thüringer Glase die nach den Siedepunktsbestimmungen beobachteten Eispunktsdepressionen meist 0,4 bis 1,0° betrugen. Bei Thermometern aus den in Jena hergestellten Glassorten XVI^{III} und XVIII^{III} und dem im Handel vorkommenden französischen Natronglase (*verre dur*), erreichen dieselben dagegen im Maximum nur 0,1°; das in Jena dargestellte Glas 59^{III} zeigt sogar nur eine Depression von 0,02. Überdies verlaufen die Nachwirkungen sehr rasch, sodaß keine merklichen Super-

[1] In neuerer Zeit hat G. WEIDMANN (WIED. Ann. **29**. 214. 1886) nachgewiesen, daß auch die elastische Nachwirkung durch die chemische Zusammensetzung des Glases wesentlich bedingt ist und daß bei allen Glassorten von geringen thermischen Nachwirkungen die elastischen ebenfalls gering sind, rasch auftreten und rasch wieder verschwinden, während bei Gläsern mit großen thermischen Nachwirkungen die elastischen sehr langsam verlaufen. — [2] R. WEBER, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 1233. 1883. — [3] H. F. WIEBE, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 847. 1884; p. 1021. 1885.

Digitized by Google

positionen eintreten und die Vorausberechnung der Eispunktsvariation wesentlich erleichtert wird.[1]

Noch schärfer treten die Unterschiede in dem Verhalten der Gläser bei Erwärmungen auf hohe Temperaturen hervor. Während nach Beobachtungen von CRAFTS[2] bei Thermometern aus deutschem und gewöhnlichem französischen Glase nach Erwärmungen auf 355^0 die Eispunkte schon nach 48 Stunden um 6 bis 14^0 gestiegen waren, traten nach Beobachtungen von WIEBE[3] nach zehnstündigem Erwärmen auf 300^0 bei Thermometern aus Jenaer Glas XIV^{III}, XVI^{III} und XVIII^{III} Hebungen von nur 0,6 bis 1^0 ein. In derselben Zeit stiegen die Eispunkte der Thermometer aus den absichtlich stark nachwirkend gemachten Gläsern XVII^{III} und XX^{III}, sowie aus dem bleihaltigen englischen Glase um 2,4^0, sodaß die Gläser in betreff des Anstieges bei hohen Temperaturen dieselbe Reihenfolge inne halten wie bei den Depressionen nach Erwärmungen auf 100^0.

Zeitdauer der Erhitzung auf 355°	CRAFTS Thermometer aus französischem Glase 1	2	3	deutschem Glase 5	6
48 Stunden	9,8°	11,9°	13,9°	11,05°	5,95°
50 "	2,2	2,4	2,9	1,95	1,85
115 "	2,2	2,5	2,7	2,45	1,55
50 "	1,5	1,3	0,0	1,55	1,05
Σ = 263 "	15,7	18,1	19,5	17,00	10,70

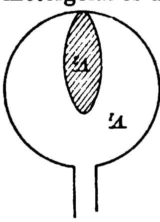
Zeitdauer der Erhitzung auf 300°	WIEBE: Thermometer aus Jenaer und englischem Glase Nr. 120 XIV^{III}	121 XVI^{III}	132 XVIII^{III}	127 XVII^{III}	134 XX^{III}	90 engl. Glas
3 Stunden	0,31°	0,34°	0,17°	0,97°	0,23°	0,66°
3$^3/_4$ "	0,33	0,44	0,35	1,50	1,31	1,29
3 "	0,15	0,17	0,14	0,53	—	0,40
(6) "	(0,31)	(0,33)	(0,31)	—	—	(0,90)
$\Sigma = 9^3/_4$ "	0,79	0,95	0,66	3,00	—	2,35

Von großem Interesse sind ferner die Wirkungen äußerst langsamer Abkühlungen, die Dr. SCHOTT[4] in Jena an Thermometern aus einem neuen, erst bei 430^0 etwas erweichenden Glase 59^{III} (vgl. die Tabelle auf p. 28) erzielte. Nach Beobachtungen von H. WIEBE[5] senkte sich der Eispunkt nach einer Erwärmung auf 100^0 bei einem gekühlten und bei einem nicht gekühlten Thermometer aus diesem Glase nur um 0,02^0. Eine 12-stündige Erwärmung auf 100^0 mit langsamer Abkühlung bis auf 32^0 hob den Eispunkt des gekühlten Thermometers nur um 0,01 bis 0,02^0, während derjenige des nicht gekühlten um 0,06^0 stieg. Eine 30-stündige Erhitzung auf 300^0 hat bei dem gekühlten Thermometer den Eispunkt nur um 0,1 bis 0,2^0 gehoben, bei dem nichtgekühlten dagegen um 3,9^0. Die Plastizität des Glases oberhalb der Erweichungstemperatur ist eine außerordentlich geringe, sodaß Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen bis zu 530^0 benutzt werden können, falls das Quecksilber unter einem Drucke von etwa 20 Atmosphären sich befindet, der durch ein neutrales, in den Kapillarröhren eingeschlossenes Gas[6] ausgeübt wird.

[1] So hat GUILLAUME aus Beobachtungen an Thermometern aus französischem Hartglas Tafeln für die Lage des Eispunktes für die zu messenden Temperaturen berechnet und unter Benutzung derselben die Zahl der Eispunktsbestimmungen wesentlich beschränkt. — [2] J. M. CRAFTS, Bull. Soc. Chim. Paris 1883. — [3] H. F. WIEBE, Ztschr. f. Instrumentenk. **8.** 377. 1888. — [4] O. SCHOTT, Ztschr. f. Instrumentenk. **11.** 330. 1891. — [5] H. F. WIEBE, ibid. **11.** 334. 1891; vgl. auch ibid. **10.** 207. 1890. — [6] O. SCHOTT, ibid **11.** 330. 1891. A. MAHLKE, ibid. **12.** 402. 1892.

Digitized by Google

O. SCHOTT[1] hat die Eispunktsdepression der Thermometer durch eine Kompensationsvorrichtung zu heben gesucht, indem er in das Innere des Thermometergefäßes aus Glas 16^{III} mit geringer Nachwirkung ein Stäbchen aus Glas 335^{III} mit großer Nachwirkung einschmelzen ließ. Beide Gläser hatten den gleichen Ausdehnungskoeffizienten. Die Depression des Eispunktes beruht darauf, daß das Volumen des Glases nach vorausgegangener Erwärmung größer ist, als es beigleicher Temperatur vorher war. Bezeichnet man das Gesamtvolumen des Gefäßes bei 0^0 mit V_1, das Volumen des eingeschmolzenen Stäbchens bei 0^0 mit V_2, so wird das Volumen des bei 0^0 eingeschlossenen Quecksilbers gleich $(V_1 - V_2)$ sein. Durch die thermische Nachwirkung werden nun durch vorausgegangene Erwärmung die entsprechenden Volumina größer und zwar $(V_1 + dV_1)$ und $(V_2 + dV_2)$, sodaß das Volumen des eingeschlossenen Quecksilbers bei 0^0



Figur 9.

$$(V_1 + dV_1) - (V_1 + dV_1) = (V_1 - V_2) + (dV_1 - dV_2)$$

wird. Die thermische Nachwirkung der beiden Gläser wird also auf das Volumen des Gefäßes ohne Einfluß sein, wenn $(dV_1 - dV_2)$ gleich Null ist. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, daß in der Tat einige der untersuchten Thermometer, bei denen das Verhältnis der Volumina von Stäbchen und Gefäß nahezu 1 : 10 war, fast nachwirkungsfrei waren; denn bei einer vorausgehenden Erwärmung auf 300^0 wurde die Nullpunktsänderung nicht größer als 0,01.

In anderer Weise hat L. MARCHIS[2] die Eispunktsvariation zu verhindern gesucht. An Stelle des Glasgefäßes besitzt das MARCHISsche Thermometer ein Platingefäß, das an die Glasröhre angeschmolzen ist und zum Schutze mit zwei sich kreuzenden Glasringen umgeben ist. Eine Temperatursteigerung auf 100^0 änderte bei einem Thermometer den Nullpunkt gar nicht, bei einem anderen nur um 0,001. Eine weitere Verwendung scheinen diese Thermometer nicht gefunden zu haben.

Berücksichtigung der thermischen Nachwirkung.

Nachdem die Gesetzmäßigkeit der thermischen Nachwirkungen erkannt war, mußte entschieden werden, wie denselben sowohl bei der Bestimmung der Fundamentalabstände, als auch bei der Auswertung der Temperaturen Rechnung zu tragen sei.

Es schien zweckmäßig, diejenigen Fixpunkte zu wählen, welche im Laufe der Zeit keine, oder jedenfalls nur geringe Veränderungen zeigten, sowie der Berechnungsweise den Vorzug zu geben, welche die Angaben selbst ungleich behandelter Thermometer zur Übereinstimmung zu bringen vermochte. Nun ergaben bereits die älteren Beobachtungen eine relative Unveränderlichkeit der deprimierten Fixpunkte, welche überdies den Vorteil einer scharfen Bestimmbarkeit darboten; denn wenn bei feinen Temperaturbestimmungen nach dem Vorschlage von PERNET, Thermometer mit starken thermischen Nachwirkungen einige Zeit vorher annähernd den zu messenden Temperaturen ausgesetzt und unmittelbar vor und nach den eigentlichen Messungen die Eispunkte ermittelt wurden, variierten diese nur noch so wenig, daß jeder Zweifel über ihre Lage in jedem gegebenen Momente ausgeschlossen war.

Zur Entscheidung der Frage, ob diese deprimierten Eispunkte den Gradwertsbestimmungen und den Temperaturmessungen zugrunde zu legen seien, wurde eine Anzahl Thermometer verglichen, bei denen absichtlich möglichst verschiedene Eispunktsbewegungen herbeigeführt wurden.

---

[1] W. HOFFMANN, Ztschr. f. Instrumentenk. **17**. 257. 1897, hat die nach SCHOTTS Angaben hergestellten Thermometer untersucht. — [2] L. MARCHIS, Journ. de phys. (3) **4**. 217. 1895.

Digitized by Google

Es ergab sich, daß nur unter Verwendung der deprimierten Eispunkte eine befriedigende, Hundertstelgrade erreichende Übereinstimmung in den Angaben verschieden behandelter, alter und neuer Thermometer erzielt werden konnte, während Differenzen bis zu mehreren Zehnteln auftraten, je nachdem die Eispunktsbewegungen vollständig oder teilweise vernachlässigt wurden.[1] Damit war der Beweis erbracht, daß die Ausweitungen der Thermometergefäße nicht etwa wie EGEN vermutete, erst nachträglich bei den Abkühlungen, sondern während den Erwärmungen erzeugt werden.

Daß diese Auffassung und die darauf gestützte Berechnungsweise der Temperaturen richtig seien, ergaben die in den Metronomischen Beiträgen Nr. 3 veröffentlichten Untersuchungen der kaiserlichen Normalaichungskommission zu Berlin, sowie die seitherigen thermometrischen Arbeiten des Bureau international des poids et mesures, und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Bezeichnet l_t die der Temperatur t entsprechende, für Druck- und Kaliberfehler korrigierte Lesung, e_t den ebenfalls korrigierten, deprimierten Eispunkt im Moment der Ablesung l_t, ferner l_T die entsprechende Lesung bei der Siedetemperatur T und e_T den zugehörigen Eispunkt, so ist demnach zu setzen:

$$t = (l_t - e_t)\frac{T}{l_T - e_T} \quad .$$

Ist das Thermometer direkt in Zentesimalgrade geteilt, so folgt (nach p. 24) hieraus die zur Aufstellung von Korrektionstafeln für die Gradwertskorrektionen bequeme Formel:

$$t = (l_t - e_t)\left(1 + \frac{\Delta f}{100}\right) \quad .$$

Werden die deprimierten Eispunkte unmittelbar vor und nach den Messungen beobachtet, oder auf Grund einer vorhergegangenen empirischen Bestimmung der Depressionskonstanten berechnet, so wird der Einfluß der Nachwirkungen vollständig beseitigt. Hierdurch erst werden die Angaben der Thermometer in sich selbst und mit anderen vergleichbar und bleiben es auch im Laufe der Zeit.

So zeigten z. B. Vergleichungen sorgfältig untersuchter Normalthermometer aus französischem Glase mit nicht unbeträchtlichen Nachwirkungen, daß Thermometer aus nicht identischem Glase schon im Intervall zwischen Null und 100^0 zwar Gangdifferenzen bis zu $0{,}06^0$ aufweisen, diese aber während mehrerer Jahre innerhalb der nur wenige Tausendstelgrade betragenden Fehler der Vergleichung konstant bleiben, falls die Thermometer keinen Erwärmungen über 100^0 ausgesetzt und die Fundamentalabstände in angemessenen Zeiträumen kontrolliert werden.

In Frankreich war es nach dem Vorgange von REGNAULT und BERTHELOT üblich, die nach der Siedepunktsbestimmung beobachteten Eispunkte zur Berechnung des Gradwertes zu verwenden, in Deutschland, Österreich und England dagegen wurde meist umgekehrt der Eispunkt vor der Siedepunktsbestimmung mit dieser kombiniert. Obschon nun bei den Temperaturbestimmungen die Eispunkte nicht unmittelbar vor und nach den Messungen beobachtet und die Variationen derselben nur ungenügend berücksichtigt wurden, so daß die gemessenen Temperaturen nicht scharf bestimmt sind, so möge doch hier bemerkt werden, daß aus der verschiedenen Berechnungsweise, selbst für Thermometer aus demselben Glase eine nicht unerhebliche Gangdifferenz entsteht. Nur wenn die Depressionen proportional den Temperaturen gesetzt werden können, ist der Unterschied unmerklich.

---

[1] J. PERNET. Habilitationsschrift. Breslau 1876. Im Auszuge veröffentlicht in Travaux et Mémoires. Tome I. Paris 1881.

Digitized by Google

Wären, wie z. B. bei älteren Thüringer Thermometern, die Eispunktsdepressionen nach Siedepunktsbestimmungen $0,4^0$, so können unter Umständen bei Nichtberücksichtigung der Eispunktsvariationen die Temperaturen bei 50^0 nahe um $0,1^0$ höher ausfallen, als bei Benutzung der deprimierten Fixpunkte. Hierauf muß bei nachträglicher Reduktion älterer Beobachtungen Rücksicht genommen werden.

Skalenkorrektion.

Bis dahin ist vorausgesetzt worden, daß Gefäß und Kapillare aus demselben Material bestehen, also denselben Ausdehnungskoeffizienten besitzen und daß die Teilung direkt auf dem Rohre aufgetragen sei. Diese Voraussetzung trifft bei Thermometern mit Metall, Milchglas, Holz und Papierskalen nicht zu und bedingt nicht unerhebliche Korrektionen, die jedoch bei Anwendung der beiden letzteren Materialien wegen der geringen Genauigkeit der Messungen an solchen Thermometern nicht in Betracht kommen. Einschlußthermometer mit Papierskalen erfordern außerdem wegen der Hygroskopizität der letzteren nicht unbeträchtliche Korrektionen, indem bei höheren Temperaturen die Papierskala Wasser an die Luft abgibt und sich wesentlich verkürzt. Dadurch entstehen beispielsweise nach Siedepunktsbestimmungen scheinbare Eispunktsbewegungen, die mehrere Zehntelgrade betragen können.[1]

Bei Thermometern mit Metall- oder Milchglasskalen ergeben sich die durch die Verschiedenheit der Ausdehnungen bedingten Korrektionen mit hinreichender Annäherung aus der Formel[2]:

$$c = -(s - x)(l - v) \cdot t \cdot \sigma \quad ,$$

wenn s den 100^0 entsprechenden Teilstrich, x den der Temperatur t entsprechenden, l den linearen Ausdehnungskoeffizienten der Skala, v denjenigen des Glases, σ den Gradwert eines Intervalls bedeutet.

An feinen Normalthermometern können die Unterschiede in der Ausdehnung der Milchglasskalen und der Kapillare direkt gemessen werden, wenn die Enden der letzteren auf der der Skala zugekehrten Seite mit zarten Ätzstrichen versehen sind und deren relative Lage zur Skala bei Null und 100^0 sorgfältig ermittelt wird.

Fadenkorrektion.

Bei genauen Messungen sind ferner der Theorie entsprechend die Anordnungen, wenn irgend möglich, so zu treffen, daß nicht nur das Gefäß, sondern auch das Kapillarrohr der zu messenden Temperatur ausgesetzt ist. Geht dies nicht an, so ist es zweckmäßig, den herausragenden Faden mit einer Flüssigkeit von bekannter Temperatur zu umgeben. Bedeutet α den mittleren, scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glase, t die zu messende, t' die abgelesene, t'' die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens und n die Zahl der herausragenden Grade, so ist:

$$t = t' + \Delta t' = t' + (t - t'')\, n \cdot \alpha \quad .$$

In erster Annäherung ist $t = t'$ zu setzen und hierauf mit dem gefundenen Wert von t eine zweite bezw. dritte Annäherung zu rechnen.

---

[1] Bei der Anfertigung solcher Thermometer ist es zweckmäßig, das Papier und die Einschlußröhre vor dem vollständigen Zublasen durch starkes Erwärmen gut zu trocknen. — [2] Wird die Differenz der Ausdehnungen von Messing und Jenaer Glas $= 10,5 \cdot 10^{-6}$ gesetzt, so sind die Korrektionen bei

10	20	30	40	50	60	70	80	90°
− 0,009	− 0,017	− 0,022	− 0,025	− 0,026	− 0,025	− 0,022	− 0,017	− 0,009°

Vgl. auch M. THIESEN, Metronomische Beiträge Nr. 3. Berlin 1881.

Digitized by Google

Der Wert von α steigt etwas mit der Temperatur und ändert sich mit der Glassorte. Im Temperaturintervall [0,100] variiert derselbe zwischen den Grenzen von 0,00015 bis 0,00016. Erlaubt die Konstruktion des Thermometers einen langen Faden abzutrennen, und den Fundamentalabstand aufs neue zu bestimmen, so ergibt sich aus der Änderung (δ) desselben der mittlere Wert von α zwischen Null und 100^0 für das betreffende Thermometer aus der Relation:

$$\alpha = \frac{\delta}{n \cdot T},$$

wenn n die Länge des abgetrennten Fadens bei 0^0 in Graden und T die Siedetemperatur bedeutet.

Nach Messungen von JAEGER und GUMLICH[1] ist der mittlere scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im Jenaer Glase XVI^{III} zwischen Null und 100^0 gleich 0,00015715.

Befindet sich der herausragende Faden im aufsteigenden Luftstrome, so hält es schwer, seine mittlere Temperatur zu bestimmen. E. RIMBACH hat die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Methoden zur Berechnung der Korrektionen für herausragende Faden einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und für die in der chemischen Praxis vorkommenden Fälle bequeme Tafeln aufgestellt.[2] Andererseits hat GUILLAUME das, bereits 1777 von der zur Bestimmung der Fixpunkte der Thermometer von der Royal Society eingesetzten Kommission angewandte, seither aber nur in vereinzelten Fällen verwertete Verfahren der Benutzung eines Korrektionsrohres wieder angeregt und praktisch ausgebildet.[3]

Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers.

Sind die vorstehenden Korrektionen sämtlich an den Beobachtungen angebracht und wäre der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers, sowie derjenige der betreffenden Glassorte als Funktion der Temperaturskala eines Gasthermometers genau bekannt, so könnte die Abweichung der Angaben des Quecksilberthermometers von der wahren Temperatur aus der p. 11 gegebenen Relation berechnet werden.

Nun sind zwar in neuerer Zeit die von REGNAULT angestellten Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers von BOSSCHA, DORN, WÜLLNER, LEVY und BROCH von verschiedenen Gesichtspunkten nochmaligen Berechnungen unterzogen worden. Die fünf ersten Koeffizienten der nachstehenden Resultate müssen jedoch, wie BROCH bemerkte, um 16 Einheiten der neunten Dezimale verkleinert werden, da im Laboratorium von REGNAULT die Schwerkraft den Wert 1,000334 g_{45} besitzt, also 760 mm Barometerstand in Paris einem Normaldrucke von 760,254 mm somit einer Siedetemperatur von 100,00932 entsprechen.

		$\mu_{(0,100)}$ reduziert
REGNAULT	$\mu_{(0\,T)} = (179050 + 52{,}2\ T)\,10^{-9}$	$18154 \cdot 10^{-8}$
BOSSCHA		18239
DORN	$(179670 + 22{,}16\ T)\,10^{-9}$	18187
WÜLLNER	$(181168 + 11{,}554\ T + 0{,}021187\ T^2)\,10^{-9}$	18253
LEVY	$(181290 + 3{,}2408\ T + 0{,}04592\ T^2)\,10^{-9}$	18206
BROCH	$(181808 + 0{,}175\ T + 0{,}035125\ T^2)\,10^{-9}$	18216

[1] W. JAEGER u. E. GUMLICH, Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 154—170. 1890; Wissenschaftl. Abhandl. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **1.** 102. — [2] Vgl. H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1894. p. 45. — [3] CH. GUILLAUME, Ztschr. f. Instrumentenk. **12.** 69. 1892; **13.** 155. 1893; vgl. auch A. MAHLKE, ibid. **13.** 58. 1893.

Digitized by Google

In der letzten Kolumne sind die korrigierten mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und 100^0 zusammengestellt. Die Abweichungen derselben sind recht beträchtlich.

In neuerer Zeit ist in der Reichsanstalt von M. THIESEN, K. SCHEEL und L. SELL[1] eine eingehende Untersuchung über die Ausdehnung verschiedener Gläser und die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in diesen Gläsern nach der dilatometrischen Methode ausgeführt. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich dann der wirkliche Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers. Als Mittelwert aus den Beobachtungen mit den Gläsern 16^{III} und 59 wurde gefunden:

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers zwischen Null und 100^0

$$\mu_{0,100} = 18245 \cdot 10^{-8} \quad ;$$

der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen Null und T (diese Temperatur auf das Wasserstoffthermometer bezogen, und T nicht größer als 100)

$$\mu_{0,T} = (18161 + 0{,}78\, T) \cdot 10^{-8} \quad .$$

Diese letzte Formel liefert für $\mu_{0,100}$ $18239 \cdot 10^{-8}$, während oben ein um sechs Einheiten der letzten Stelle größerer Wert angegeben ist; es beruht dies darauf, daß die Formel für $\mu_{0,T}$ auf zwei Glieder beschränkt wurde.

Der oben angegebene Wert $18245 \cdot 10^{-8}$ des mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers zwischen Null und 100^0 ist zurzeit wohl der genaueste aller bisherigen Bestimmungen. Von den nach REGNAULTS Beobachtungen berechneten Werten kommen der BOSSCHAsche und der WÜLLNERsche ihm am nächsten.

Die p. 11 abgeleitete Relation, welche die Temperatur t des Quecksilberthermometers als Funktion der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases darstellt

$$t = T \frac{(f - h)(1 + 100\, H)}{(F - H)(1 + h\, T)} \quad ,$$

eignet sich nicht ohne weiteres zur Ausgleichung der Gangdifferenzen zwischen Quecksilberthermometern unter sich und dem Gasthermometer.

Wird jedoch die am Quecksilberthermometer beobachtete Temperatur t von der am Luftthermometer gemessenen Temperatur T abgezogen und die mittleren Ausdehnungskoeffizienten f und F, h und H zwischen den Temperaturen o und t, bezw. o und T, durch Reihen ersetzt, die nach steigenden Potenzen der Temperaturen fortschreiten, so ergeben sich, je nach der Art der Vereinigung und der Zahl der berücksichtigten Glieder, Gleichungen, die in ihrer Form von der folgenden nur wenig abweichen.[2]

$$T - t = T(100 - T)\,[A + B\,T + C\,T^2 + \ldots] \quad .$$

Derartige Relationen liegen den Ausgleichungen zugrunde, welche in der Zusammenstellung der Vergleichungen der Thermometer mit dem Gasthermometer mitgeteilt werden.

Das Gewichtsthermometer.

Sobald der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers mit der erforderlichen Schärfe ermittelt sein wird, ist das Gewichtsthermometer unstreitig das bequemste Instrument zur genauen Bestimmung der Ausdehnung von Glassorten.

---

[1] M. THIESEN, K. SCHEEL, L. SELL, Abhandl. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **2.** 73. 1895. — [2] H. A. ROWLAND, Mechanical Equivalent of Heat. Rep. from the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Cambridge 1880. M. THIESEN, Metronomische Beiträge Nr. 3. CH. GUILLAUME, Traité de Thermométrie. Chap. V et VI.

Digitized by Google

Zylindrische, nicht allzu dünnwandige Gefäße erleiden nur geringe Formänderungen und sollten daher ausschließlich als Gewichtsthermometer verwendet und mit möglichst kurzen, konisch zugeschliffenen, oder am Ende umgebogenen Kapillarröhren versehen werden. Nachdem das sorgfältig getrocknete Gefäß G leer gewogen und mit Quecksilber gefüllt ist, wird nach schwacher Erwärmung die Kapillare in einen Quecksilbernapf eingetaucht, das Gefäß auf 0^0 abgekühlt und dann wieder gewogen. Hierauf wird das Thermometer in den Dampf des siedenden Wassers gebracht, nach einiger Zeit aus dem Bade entfernt und nach der Erkaltung sein Gewichtsverlust bestimmt. Ähnlich ist bei den Temperaturmessungen zu verfahren.

Eine mit unserer Grundgleichung analoge Relation, in welcher jedoch das von dem Meßrohre herrührende Glied fehlt, gestattet aus den beobachteten Gewichtsunterschieden die Temperaturen bezw. die Ausdehnungen des Glases abzuleiten.

Bezeichnen P_0, P_T und P_{100} die den wahren Temperaturen Null, T und 100 entsprechenden, auf den luftleeren Raum reduzierten Gewichte des Thermometers, G das Gewicht des leeren Gefäßes, so gibt, da $\frac{P_0 - P_{100}}{P_{100} - G}$ die scheinbare Ausdehnung von Null bis 100 und $\frac{P_0 - P_T}{P_T - G}$ diejenige von Null bis T darstellt, für die durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase gemessene Temperatur t die Relation

$$t:100 = \frac{P_0 - P_T}{P_T - G} : \frac{P_0 - P_{100}}{P_{100} - G} ,$$

woraus

$$t = 100 \cdot \frac{P_0 - P_T}{P_0 - P_{100}} \cdot \frac{P_{100} - G}{P_T - G} .$$

2. Thermometer mit Alkohol, Toluol und Petroläther.

Bei Anwendung von benetzenden Flüssigkeiten muß die Kalibrierung der gleichförmig geteilten Röhren der Füllung vorangehen, was um so mehr zulässig ist, weil bei diesen Thermometern das Auskochen bei nicht allzu hohen Temperaturen stattfindet, sodaß erhebliche Änderungen des Kalibers nicht zu befürchten sind, und ferner die Benetzung die Genauigkeit der Temperaturmessungen nicht unwesentlich beeinträchtigt.

Da die Weingeistthermometer eine Beobachtung des oberen Fixpunktes nicht gestatten, so bestimmten die Verfertiger den Gradwert meist nur durch Ermittelung des Eispunktes und durch Vergleichung mit einem Normalthermometer an einem einzigen Punkte und teilten dann das Thermometer gleichförmig. Die Ausdehnung des Alkohols nimmt jedoch mit der Temperatur sehr rasch zu, es zeigen daher solche Thermometer schon aus diesem Grunde Fehler, die bis zu mehreren Graden ansteigen und die infolge der großen Schwierigkeit, Alkohol von identischer Reinheit herzustellen, noch wesentlich vergrößert werden; selbst wenn die erste Fehlerquelle vollständig ausgeschlossen ist, können dennoch Gangdifferenzen von mehreren Graden auftreten. Überdies hat die mit sinkenden Temperaturen rasch wachsende Zähigkeit zur Folge, daß durch die Benetzung der Wände bei sinkenden Temperaturen anfänglich die Angaben wesentlich zu niedrig ausfallen.

Um diese Schwierigkeiten, die sich der genauen Messung niedriger Temperaturen entgegenstellen, endgültig zu beseitigen, sah sich das internationale Bureau veranlaßt, mit anderen Flüssigkeiten Versuche anzustellen, welche insofern von Erfolg gekrönt wurden, als das von Louguinine empfohlene Toluol sich als

Digitized by Google

leicht rein herstellbar und viel leichtflüssiger erwies und überdies die Ermittelung des Gradwertes durch die Beobachtung beider Fixpunkte gestattet.

Sowohl die Alkohol-, als die Toluolthermometer sind von CHAPPUIS[1] sorgfältig untersucht und mit dem Wasserstoffthermometer verglichen; die Korrektionen dieser Thermometer ebenso wie die der Quecksilberthermometer werden in dem von der Reduktion auf das Gasthermometer handelnden Abschnitt mitgeteilt.

In neuerer Zeit ist für sehr niedrige Temperaturen (bis -190^0) ein Thermometer mehrfach benutzt, das mit Petroläther, einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, gefällt war.[2] Die Ausdehnung des Petroläthers ist eine sehr ungleichmäßige; sie nimmt mit wachsender Temperatur bedeutend zu, wie folgende Werte zeigen, die den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen den nebenstehenden Temperaturen in Einheiten des Volumens bei 0^0 darstellen.

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen t und t'	Temperaturen t	t'
0,00104	-188^0	-80^0
0,00112	-80	-50
0,00125	-50	± 0
0,00145	± 0	$+22,7$
0,00158	$+22,7$	$+30,7$

Da der Petroläther keine einheitliche Substanz ist und infolgedessen Verschiedenheiten in den Ausdehnungskoeffizienten zeigt, muß jedes Thermometer für sich untersucht werden.[3]

III. Gasthermometer.[4]

Von A. WINKELMANN.

1. Einleitung.

Man kann ein Gas in doppelter Weise als thermometrische Substanz benutzen: 1. man beobachtet die durch die Temperaturänderung eintretende Volumänderung, während der Druck des Gases unverändert bleibt; 2. man beobachtet die durch die Temperaturänderung eintretende Druckänderung, während das Volumen des Gases sich nicht ändert.

1. Bezeichnet man das Volumen einer gegebenen Gasmasse unter dem Drucke P

bei der Temperatur 0^0 mit V_0
" " " 100^0 " V_{100} ,

so ist der Zuwachs des Volumens von 0^0 bis 100^0 gleich $V_{100} - V_0$. Hat das Volumen V_0 einen Zuwachs $\frac{V_{100} - V_0}{100}$ erhalten, so ist die Temperatur von 0^0 auf 1^0 gestiegen; ist der Zuwachs des Volumens V_0 gleich

$$t \cdot \frac{V_{100} - V_0}{100} \quad ,$$

ro ist die Temperatur t^0. Beobachtet man daher bei einer unbekannten Tempesatur t^0 das Volumen V_t, so hat man

[1] M. P. CHAPPUIS, Archives des Sciences physiques. (8) Tom. XXVIII. p. 294. 1892. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 60. 463. 1897. — [3] Vgl. L. HOHLBORN, DRUDES Ann. 6. 255. 1901. — [4] Die Temperaturbestimmung auf elektrischem Wege und durch Strahlungsbeobachtungen wird später behandelt.

Digitized by Google

$$V_t = V_0 + t \cdot \frac{V_{100} - V_0}{100}$$

und daraus

(1) $$t = \frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100 \quad .$$

Die Größe

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0 \cdot 100} = \alpha_v$$

bezeichnet man als den Ausdehnungskoeffizienten des Gases und erhält hiermit

(1a) $$t = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot \alpha_v} \quad .$$

Aus der Gleichung (1) bezw. (1a) geht hervor, daß zur Temperaturbestimmung die Kenntnis dreier Volumina notwendig ist; das Volumen des Gases bei 0^0, bei 100^0 und bei t^0.

2. In analoger Weise läßt sich die Temperaturbestimmung durch Druckmessungen ausführen, wenn das Volumen des Gases konstant gehalten wird.

Bezeichnet man den Druck einer gegebenen Gasmasse, die das Volumen V hat,

bei der Temperatur 0^0 mit P_0
„ „ „ 100^0 „ P_{100} ,

so ist, wenn bei der unbekannten Temperatur t der Druck P_t beobachtet wird,

(2) $$t = \frac{P_t - P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100 \quad .$$

Die Größe

$$\frac{P_{100} - P_0}{P_0 \cdot 100} = \alpha_p$$

bezeichnet man als den Spannungskoeffizienten des Gases und erhält hiermit

(2a) $$t = \frac{P_t - P_0}{P_0 \cdot \alpha_p} \quad .$$

Die Frage, ob die Gleichungen (1) und (2) gleiche Temperaturen liefern, und ob der Ausdehnungskoeffizient α_v eines Gases gleich den Spannungskoeffizienten α_p desselben Gases ist, wird später erörtert.

2. Gasthermometer unter konstantem Druck.

Pouillet hat den Apparat benutzt, der in Figur 10 nach Angaben von Regnault[1] skizziert ist. Ein Reservoir A ist durch eine Kapillare abc mit dem kalibrierten Rohr cd verbunden; das letztere ist mit dem oben offenen Rohre ef in Verbindung und besitzt unten einen Hahn r. Die Rohre cd und ef sind teilweise mit Quecksilber gefüllt; es wird so viel Quecksilber nachgegossen bezw. durch den Hahn herausgelassen, daß dasselbe in beiden Röhren gleich hoch steht.

Es sei V das Volumen des Reservoirs A bei 0^0 und β der kubische Ausdehnungskoeffizient desselben; α_v sei der Ausdehnungskoeffizient des Gases.

Das Reservoir V werde in schmelzendes Eis getaucht. Das Gas habe in der kalibrierten Röhre das Volumen v bei der Temperatur τ; der Druck des

[1] V. Regnault, Memoires de l'Academie. **21.** 168. 1847.

Digitized by Google

Gases sei P. Bezeichnet man die Dichtigkeit des Gases bei 0^0 und unter dem Drucke 760 mm mit δ, so ist das Gewicht des abgeschlossenen Gases

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_v \cdot \tau}\right) \delta \cdot \frac{P}{760} \quad .$$

Wird dann das Reservoir A auf die Temperatur t gebracht, so wird das Gas in dem Rohre cd das Volumen v' annehmen. Das unverändert gebliebene Gewicht des Gases ist

$$\left(V \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha_v t} + \frac{v'}{1 + \alpha_v \cdot \tau}\right) \delta \cdot \frac{P}{760} \quad .$$

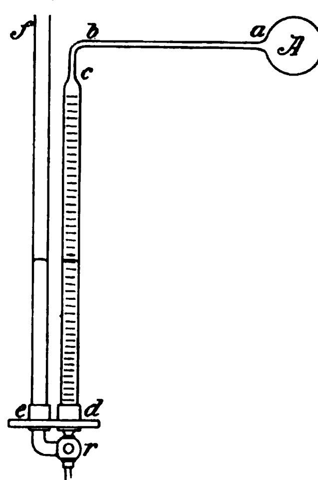
Man hat daher

$$V + \frac{v}{1 + \alpha_v \cdot \tau} = V \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha_v t} + \frac{v'}{1 + \alpha_v \cdot \tau} \quad .$$

Aus dieser Gleichung läßt sich t berechnen

$$t = \frac{v' - v}{\alpha_v [V(1 + \alpha_v \cdot \tau) - (v' - v)] - \beta V(1 + \alpha_v \tau)} \quad . \tag{3}$$

Je höher die Temperatur t wird, um so mehr Gas wird aus dem Reservoir A aus- und in die Röhre cd eintreten; jede folgende Temperatursteigerung wirkt daher auf ein geringeres Gasquantum ein und daraus folgt, daß mit wachsender Temperatur die Empfindlichkeit der Temperaturmessung abnimmt. Schon aus diesem Grunde eignet sich ein Gasthermometer, welches mit konstantem Druck arbeitet, in der angegebenen Form nicht für genaue Temperaturmessungen. Um eine genügende Genauigkeit zu erhalten, wäre eine Einrichtung notwendig, welche gestattete, immer das ganze Gasvolumen auf die zu untersuchende Temperatur zu bringen. Eine solche Einrichtung hat aber, abgesehen von den großen Dimensionen, die nicht zu umgehen sind, so viel Schwierigkeiten im Gefolge, daß man davon abgesehen hat, Gasthermometer praktisch zu verwenden, welche die Temperatur durch die Ausdehnung des Gases bei konstantem Druck messen.



Figur 10.

3. Gasthermometer mit konstantem Volumen.

Die zur Bestimmung der Spannungskoeffizienten von Rudberg, Magnus und Regnault benutzten Instrumente, die bei der Besprechung der Spannungskoeffizienten der Gase Erwähnung finden, können auch als Luftthermometer verwendet werden. Indessen sind dieselben so wenig bequem in der Handhabung, daß sie als Luftthermometer kaum noch gebraucht werden. Das von Jolly konstruierte Gasthermometer ist dagegen sehr einfach.[1] Eine Glaskugel (s. Figur 11) ist an eine Kapillarröhre, welche zweimal rechtwinkelig umgebogen ist, angeschmolzen, an diese eine weitere Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit einer gleich weiten Glasröhre kommuniziert. Der Kautschukschlauch ist vollständig, die beiden Röhren a und b sind teilweise mit Quecksilber gefüllt; hierdurch ist das Gas in der Glaskugel und dem anschließenden Rohre von der äußeren Luft ab-

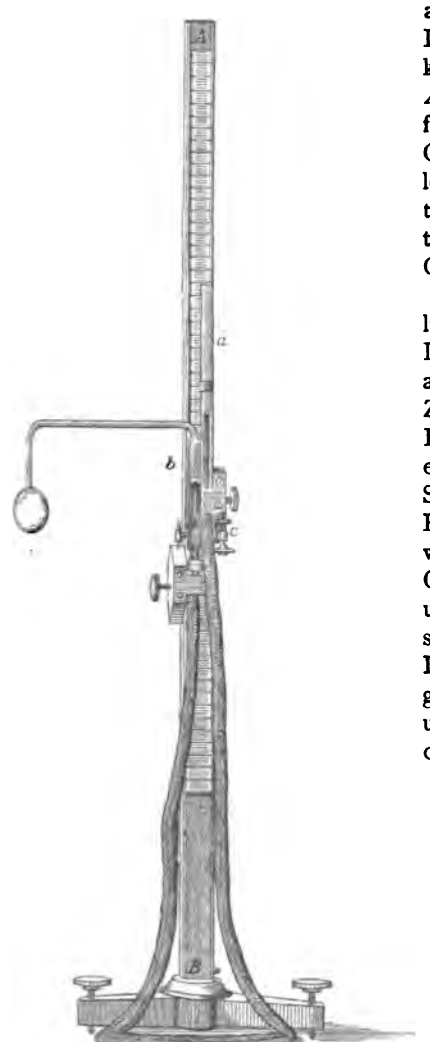
[1] Ph. Jolly, Pogg. Ann. Jubelb. p. 82. 1874.


Digitized by Google

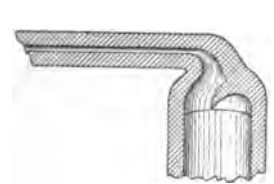
geschlossen. In der Röhre *b* ist in der Nähe des Überganges zur kapillaren Röhre eine Glasspitze eingeschmolzen (Figur 12), welche dazu dient, ein konstantes Luftvolumen dadurch zu erhalten, daß das Quecksilber bei jeder Messung die Spitze in der Röhre *b* tangiert. Die beiden Röhren *a* und *b* sind nämlich durch Schlitten verschiebbar, sodaß die Quecksilberkuppe in *b* beliebig eingestellt werden kann.

Durch Bestimmung der Höhendifferenz der Quecksilbersäule in *a* und *b* erhält man unter Berücksichtigung des Barometerstandes den Druck, unter dem die abgeschlossene Gasmasse steht. Um diese Drucke ohne Kathetometer bestimmen zu können, hat JOLLY an den Röhrenträger *AB* eine spiegelnde Millimeterskala befestigt. Bringt man das Spiegelbild der Quecksilberkuppe mit ihr selbst beim Ablesen zur Deckung, so wird ein paralaktischer Fehler vermieden, sodaß ein Kathetometer, wenn es sich nicht um große Genauigkeit handelt, entbehrlich ist.

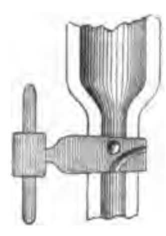
Damit der Apparat richtige Resultate liefert, ist es notwendig, ihn mit trockener Luft oder einem anderen trockenen Gase, am besten Wasserstoff, zu füllen. Zu dem Zwecke ist die Röhre *b* an ihrem unteren Ende an ein Stahlstück gekittet, das durch eine Überwurfsschraube mit einem zweiten Stahlstück verbunden wird, an welchen der Kautschukschlauch befestigt ist. Die Röhre *b* wird mit einer Luftpumpe verbunden, die Glaskugel und Röhre vollständig ausgepumpt und dann mit Luft, welche durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet ist, wieder gefüllt. Diese Operation wird mehrmals, indem man gleichzeitig die Kugel erwärmt, wiederholt, um ganz sicher vollständig trockene Luft in der Kugel und Röhre zu haben.



Figur 11.




Figur 12.



Figur 13.

Ehe die Röhre von der Luftpumpe entfernt wird, wird ein in dem Stahlstück befindlicher Hahn geschlossen, sodaß die Luft der Kugel abgesperrt ist. Der doppelt durchbohrte Hahn steht dann so, daß die äußere Luft durch den Hahn mit dem unteren Teile der Röhre kommuniziert (Figur 13). Nachdem die Röhre durch die Überwurfsschraube mit dem Apparat verbunden ist, wird die Röhre *c* so weit gehoben, daß das Quecksilber in einzelnen Tropfen durch den

Digitized by Google

Hahn austritt; darauf wird der Hahn gedreht, sodaß die Luft der Kugel mit dem Quecksilber kommuniziert und letzteres von der äußeren Luft abgeschlossen ist.

Zunächst ist der Druck der abgesperrten Luft bei 0^0 und 100^0 zu ermitteln. Da es nicht möglich ist, der ganzen Luftmasse, welche bis zur Glasspitze in die Röhre *b* reicht, die gleiche Temperatur zu geben, so ist an dem kapillaren Rohre in der Nähe der ersten Biegung eine Marke *n* angebracht, bis zu welcher die Kugel und das Rohr der zu untersuchenden Temperatur ausgesetzt wird. Das Volumen der Kugel bis zur Marke und das Volumen der Röhre von der Marke bis zur Glasspitze ist zu bestimmen. Bei 0^0 sei das erste Volumen V, das zweite v.

Es sei ferner T die Temperatur der siedenden Dämpfe,
t „ „ der Kapillarröhre von der Marke bis zur Spitze, wenn die Kugel in Eis stand.
t_1 „ „ der Kapillarröhre von der Marke bis zur Spitze, wenn die Kugel in siedendem Dampf sich befand,
d der Druck der Luft, wenn die Kugel in Eis stand,
D der Druck der Luft, wenn die Kugel in siedenden Dämpfen ist,
β der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases,
α_p der Spannungskoeffizient der Luft.

Das Gewicht der abgeschlossenen Luft wird ausgedrückt:

a) wenn die Kugel in Eis steht, durch

$$\left[V + \frac{v(1 + \beta \cdot t)}{1 + \alpha_p t}\right] \delta \cdot \frac{d}{760} \quad ,$$

b) wenn die Kugel in siedenden Dämpfen steht, durch

$$\left[\frac{V(1 + \beta \cdot T)}{1 + \alpha_p \cdot T} + \frac{v \cdot (1 + \beta t_1)}{1 + \alpha_p \cdot t_1}\right] \delta \cdot \frac{D}{760} \quad ,$$

wo δ das Gewicht von 1 cbcm Luft bei 0^0 und 760 mm Druck bezeichnet.

Die beiden Ausdrücke unter a) und b) sind einander gleich und daraus folgt der Spannungskoeffizient der Luft

$$\alpha_p = \frac{D - d + \varepsilon + \beta \cdot D \cdot T}{(d - \varepsilon) T} \quad , \tag{4}$$

wo

$$\varepsilon = \left[\frac{D(1 + \beta \cdot t_1)}{1 + \alpha_p t_1} - \frac{d(1 + \beta \cdot t)}{1 + \alpha_p t}\right] \frac{v}{V} \quad . \tag{5}$$

Nachdem so der Spannungskoeffizient α der Luft bestimmt ist[1], läßt sich durch den Apparat eine beliebige Temperatur τ messen. Entspricht der Temperatur τ der Druck Δ der abgeschlossenen Luft, so hat man in den obigen Ausdrücken nur T und D durch τ und Δ zu ersetzen und dann die Gleichung nach τ aufzulösen.

Man erhält

$$\tau = \frac{\Delta - d + \varepsilon}{\alpha_p (d - \varepsilon) - \Delta \cdot \beta} \quad , \tag{6}$$

wo ε den gleichen Ausdruck wie oben darstellt.

Da β immer klein gegen α_p ist, und ferner t_1 und t Temperaturen darstellen, die nicht weit von der gewöhnlichen Zimmertemperatur abweichen, so kann man für ε einfacher schreiben

---

[1] In ε geht allerdings der zu bestimmende Spannungskoeffizient noch ein; da aber ε nur eine Korrektionsgröße ist, genügt es, für α_p hier den Wert 0,00367 einzuführen.

Digitized by Google

$$\varepsilon = \left[\frac{D}{1 + (\alpha_p - \beta)t_1} - \frac{d}{1 + (\alpha_p - \beta)t}\right]\frac{v}{V} \quad .$$

Aus der Darstellung geht hervor, daß zur Temperaturbestimmung τ die Beobachtung des Apparates in siedenden Dämpfen nicht notwendig ist, wenn man die Größe α_p als gegeben voraussetzt. Indessen ist es für die Genauigkeit des Resultates immer vorteilhaft, α_p experimentell zu bestimmen, weil dann ein kleiner Fehler in dem Ausdehnungskoeffizienten β des Glases nur einen geringen Einfluß auf das Resultat in τ ausübt.[1]

Da sich die mittlere Temperatur (t und t_1) der Kapillare und des schädlichen Raumes v nur annähernd bestimmen läßt, ist es vorteilhaft, die Größe v/V recht klein zu machen; bei JOLLY war v/V etwa gleich 0,0025. Bei dem Apparat von WIEBE und BÖTTCHER[2] war das Verhältnis $v/V = 0{,}01006$, bei A. W. KAPP[3] 0,00246.

Die Angaben des Gasthermometers werden unter sonst gleichen Umständen um so genauer, je größer der Druck des bei 0° abgeschlossenen Gases ist. Ist das Thermometer bei 0° mit Gas unter dem Drucke von 760 mm gefüllt, so entspricht einer Drucksteigerung von 1 mm eine Temperatursteigerung von 0,36° C. Wendet man stärkere Drucke bis zu mehreren Atmosphären an, so ist es zweckmäßig, den Apparat nicht mit Luft, sondern mit Wasserstoff zu füllen, weil nur bei diesem Gase der Spannungskoeffizient für bedeutendere Druckdifferenzen sich nicht ändert.[4]

Ausdehnung der festen Körper.

Von A. WINKELMANN.

I. Einleitung.

Die festen Körper dehnen sich bei eintretender Temperaturerhöhung entweder nach allen Richtungen gleichmäßig aus, oder nach verschiedenen Richtungen verschieden. Wir behandeln zunächst die Körper, welche die zuerst genannte Eigenschaft besitzen; bei diesen genügt es, die Ausdehnung nach einer einzigen Richtung zu bestimmen.

Habe ein Stab bei der Temperatur 0° die Länge l_0, bei t^0 die Länge l_t und sei der Zuwachs, den die Länge l_t bei der Temperaturerhöhung um dt erfährt, gleich

$$d(l_t) \quad ,$$

so läßt sich eine Größe α bestimmen, welche der Gleichung

$$\frac{d(l_t)}{l_0} = \alpha \cdot dt \qquad (1)$$

[1] Vgl. E. GRUMNACH, Metronomische Beiträge Nr. 3. Berlin 1881. Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer. In dieser Abhandlung findet man auch eine eingehende Diskussion der Fehlerquellen des Luftthermometers. — [2] H. F. WIEBE u. A. BÖTTCHER, Ztschr. f. Instrumentenk. 10. 23. 1890. — [3] A. W. KAPP, DRUDEs Ann. 5. 909. 1901. — [4] Vgl. JOLLY, l. c. Eine genaue Beschreibung eines empfindlichen Luftthermometers ist von H. F. WIEBE u. A. BÖTTCHER (Ztschr. f. Instrumentenk. 10. 19. 1890) gegeben; ferner hat A. W. KAPP (DRUDEs Ann. 5. 909. 1901) zweckmäßige Verbesserungen des JOLLYschen Luftthermometers ausgeführt. Insbesondere ist auch auf die Arbeit von M. P. CHAPPUIS (Etudes sur le Thermomètre à Gaz et Comparaison des Thermomètres à Mercure avec le Thermomètre à Gaz) hinzuweisen; Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures. Tom. VI. 1888.

Digitized by Google

genügt. Man nennt α den wahren linearen Ausdehnungskoeffizienten bei der Temperatur t.

Integriert man die Gleichung (1) zwischen den Grenzen t bis T, so hat man

$$\frac{l_T - l_t}{l_0} = \int_t^T \alpha \cdot dt = \beta_{t,T}(T - t) \quad ,$$

und daraus

$$\beta_{t,T} = \frac{l_T - l_t}{(T - t) l_0} \quad . \tag{2}$$

$\beta_{t,T}$ bezeichnet man als den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Temperaturen t und T. Derselbe gibt den Quotienten an, welcher aus der Verlängerung, die der Stab bei der Temperaturerhöhung von t^0 auf T^0 erfährt, und der Temperaturdifferenz $(T - t)$ gebildet ist, diesen Quotienten bezogen auf die Länge l_0 des Stabes bei 0^0 als Einheit.

Ist die Größe α bekannt, so ist hiermit die Länge l_t des Stabes bei der Temperatur t^0 als Funktion der Temperatur durch die Gleichung

$$l_t = l_0 \left(1 + \int_0^t \alpha \cdot dt\right)$$

bestimmt.

Statt der letzten Gleichung erhält man durch Einführung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{o,t}$

$$l_t = l_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t) \quad .$$

Beobachtet man daher für die verschiedenen Temperaturen $t_1, t_2, t_3 \ldots t_n$ die zugehörigen Längen $l_{t1}, l_{t2}, l_{t3} \ldots l_{tn}$, so erhält man aus diesen die Werte

$$\beta_{o,t_1} \quad ; \quad \beta_{o,t_2} \quad ; \quad \beta_{o,t_3} \ldots \beta_{o,tn}$$

und kann den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{o,t}$ als Funktion der Temperatur durch eine Gleichung von der Form

$$\beta_{o,t} = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + \ldots$$

darstellen. Der wahre Ausdehnungskoeffizient α_t bei der Temperatur t ergibt sich daher aus der Gleichung

$$\int_0^t \alpha_t \cdot dt = \beta_{o,t} \cdot t$$

$$\alpha_t = a + 2bt + 3ct^2 \ldots .$$

Um den mittleren Ausdehnungskoeffizient $\beta_{t,T}$ zwischen den Temperaturen t und T durch die gleichen Koeffizienten $a, b, c \ldots$ auszudrücken, hat man die Gleichung

$$\beta_{t,T} = \frac{1}{(T - t)} \cdot \int_t^T \alpha_t \cdot dt \quad ,$$

daher

$$\beta_{t,T} = \frac{1}{T - t} [a(T - t) + b(T^2 - t^2) + c(T^3 - t^3) + \ldots] \quad .$$

Sind die mittleren Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta_{o,t_1} \quad ; \quad \beta_{o,t_2} \quad ; \quad \beta_{o,tn}$$

Digitized by Google

einander gleich, so ist

$$b = c = \ldots\ldots = 0$$

und daher

$$\alpha_t = \beta_{o,t} = \beta_{t,T} = a \quad .$$

In diesem Falle ist der wahre Ausdehnungskoeffizient mit dem mittleren identisch.

Aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten ergibt sich unmittelbar auch die Ausdehnung nach zwei oder drei Dimensionen. Wird die Breite des Körpers bei o^0 mit b_o, die Höhe mit h_o bezeichnet, so ist nach der früheren Darstellung

$$b_t = b_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t)$$

ebenso

$$h_t = h_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t) \quad ,$$

daher

$$l_t \cdot b_t = l_o \cdot b_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t)^2$$

$$l_t \cdot b_t \cdot h_t = l_o \cdot b_o \cdot h_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t)^3 \quad .$$

Da $\beta_{o,t}$ immer, wie die Versuche lehren, klein ist, so kann man $(\beta_{o,t})^2$ und $(\beta_{o,t})^3$ gegenüber $\beta_{o,t}$ vernachlässigen und erhält

$$l_t \cdot b_t = l_o \cdot b_o(1 + 2 \cdot \beta_{o,t})$$

$$l_t \cdot b_t \cdot h_t = l_o \cdot b_o \cdot h_o(1 + 3 \cdot \beta_{o,t} \cdot t) \quad .$$

Führt man statt der Größe $l_o \cdot b_o \cdot h_o$ das Volumen des Körpers bei o^0, nämlich V_o ein, so ist das Volumen V_t bei der Temperatur t

$$V_t = V_o(1 + 3 \cdot \beta_{o,t} \cdot t) \quad .$$

Man bezeichnet die Größe $3 \cdot \beta_{o,t} \cdot t$ als den mittleren **kubischen** Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Temperaturen o^0 und t^0.

II. Beobachtungen.

1. Die ersten genaueren Versuche zur Bestimmung der linearen Ausdehnungskoeffizienten fester Körper rühren von Lavoisier und la Place[1] aus dem Jahre 1782 her. Die zu untersuchenden Stäbe wurden in eine Wanne gelegt und an einer Seite mit Quadersteinen fest verbunden. Das andere Ende der Stäbe wirkte auf einen Hebel, welcher durch seine Bewegung ein Fernrohr um eine horizontale Achse, die senkrecht zur Fernrohrachse stand, drehte. Das Fernrohr war auf einen vertikal aufgestellten Maßstab gerichtet, sodaß die Drehung, die das Fernrohr erfuhr, sich aus den Zahlen des Maßstabes, die am Fadenkreuz abgelesen wurden, ableiten ließ.

Um die Temperatur des Stabes zu variieren, wurde, nachdem zunächst die Länge des Stabes bei o^0 durch eine Mischung von Eis und Wasser bestimmt war, aus einem Kessel siedendes Wasser in die Wanne geführt. Die Temperatur der Wanne wurde hierdurch zwar nicht auf die Temperatur des siedenden Wassers gebracht; es fehlten hieran aber nur 3—4^0, wie durch mehrere in der Wanne befindliche Thermometer bestimmt wurde. Durch Zusatz von kälterem Wasser konnte dann die Temperatur beliebig geändert werden.

Lavoisier und la Place glaubten aus ihren Versuchen folgern zu können, daß bis 100^0 die Ausdehnung der von ihnen untersuchten Körper den Graden

[1] Lavoisier und la Place, Bot. Traité de Physique. Tom. 1. p. 151. Paris 1816. Schweiggers Journ. **25.** 355. 1819.

Digitized by Google

des Quecksilberthermometers proportional sei (ein Resultat, welches, wie Versuche späterer Forscher zeigten, nicht richtig ist) und daß ferner ein Körper, der von 0^0 an erwärmt und dann wieder bis 0^0 abgekühlt wird, genau die Länge wieder besitzt, die er vor der Erwärmung bei 0^0 hatte. Nur für den gehärteten Stahl fanden Lavoisier und la Place hiervon eine Ausnahme, denn es zeigte sich, daß der Ausdehnungskoeffizient desselben mit wachsender Temperatur abnahm. Der nicht gehärtete Stahl hat einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten als der gehärtete, und daher erklärten Lavoisier und la Place die Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten für den gehärteten Stahl dadurch, daß mit der Erwärmung eine Enthärtung des Stahls eintrete, sodaß sich der Ausdehnungskoeffizient desselben mit wachsender Temperatur jenem des ungehärteten Stahls annähere.

Linearer Ausdehnungskoeffizient nach Lavoisier und la Place zwischen 0 und $100^0 = \beta_{0,100}$.

Körper	$\beta_{0,100}$	Körper	$\beta_{0,100}$
Spiegelglas von Saint-Gobain	0,00000891	Gehärteter Stahl bei 87,5° angelassen	0,00001369
Röhre von bleifreiem Glase	876	Gehärteter Stahl bei 37,5° angelassen	1386
„ „ „ „	898	Gehärteter Stahl bei 81.25° angelassen	1239
„ „ „ „	917	Blei	2848
Englisches Flintglas	812	Zinn von Mallaca	1938
Französisches Flintglas	872	Zinn von Fallmonth	2173
Kupfer	0,00001722	Kapellensilber	1910
Kupfer	1712	Pariser Silber	1909
Messing	1867	Feines Gold	1466
Messing	1890	Gold, nicht geglüht	1552
Weiches Schmiedeeisen	1220	Gold, geglüht	1514
Eisendraht	1235		
Ungehärteter Stahl	1079		

2. Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur.

Indem wir einige ältere Beobachtungen übergehen[1], wenden wir uns den Beobachtungen Hällströms[2] zu, der für Glas und Eisen zuerst eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsender Temperatur innerhalb des Intervalls 0^0 bis 100^0 bestimmte. Die Länge eines Glasstabes bei t^0 ist nach diesen Versuchen

$$l_t = l_o(1 + 0{,}0000052 \cdot t + 0{,}000000032\, t^2) \quad .$$

Berechnet man nach dieser Gleichung den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und 100^0, so findet man

$$\beta_{0,100} = 0{,}0000084 \quad .$$

Dies Resultat stimmt mit den früheren Versuchen nahe überein.

Für Eisen fand Hällström

$$l_t = t_o(1 + 0{,}00000994\, t + 0{,}000000024\, t^2 + 0{,}0000000002 \cdot t^3) \quad .$$

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Eisens zwischen Null und 100^0 wird hiernach

$$\beta_{0,100} = 0{,}0000143 \quad ,$$

ein Wert, der nicht unbeträchtlich größer ist, als der früher von Lavoisier und la Place gefundene.

[1] Eine Zusammenstellung derselben findet man in Gehlers physikalischem Wörterbuch, Artikel: „Ausdehnung". — [2] Hällström, Gilb. Ann. **36**. 60. 1810.

Digitized by Google

Genauere Untersuchungen über die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten rühren von DULONG und PETIT[1] her; sie waren die ersten, die die Ausdehnung über 100^0 hinaus verfolgten und zur Messung der Temperatur ein Luftthermometer benutzten. Die Messungsmethode war eine indirekte. Zunächst wurde die Ausdehnung des Quecksilbers bestimmt und zwar nach einem Prinzip, das die Kenntnis der Ausdehnung eines festen Körpers nicht voraussetzt.[2] Nachdem die Ausdehnung des Quecksilbers bekannt war, ließ sich die kubische Ausdehnung des Glases in folgender Weise ableiten.

Wird ein Glasgefäß mit Quecksilber gefüllt, so wird bei der Erwärmung desselben eine gewisse Menge Quecksilber ausfließen.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers zwischen Null und 100^0 werde mit $\gamma_{0.100}$, der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases in dem gleichen Temperaturintervall mit $3 \cdot \beta_{0,100}$ bezeichnet.

Es sei das Volumen des Gefäßes bei $0^0 = V_0$,
„ „ „ „ „ „ „ $100^0 = V_{100}$,
„ „ das Gewicht des Quecksilbers im Gefäße bei $0^0 = P$,
„ „ „ „ „ „ „ „ „ $100^0 = p$,
„ „ das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei $0^0 = s_0$,
„ „ „ „ „ „ „ „ $100^0 = s_{100}$.

Dann ist

$$V_{100} = V_0 (1 + 3\,\beta_{0,100} \cdot 100)$$

$$V_0 = \frac{P}{s_0} \quad ; \quad V_{100} = \frac{p}{s_{100}}$$

$$s_0 = s_{100} (1 + \gamma_{0,100} \cdot 100) \quad .$$

Daraus folgt

$$3\,\beta_{0,100} = \frac{p(1 + \gamma_{0,100}) - P}{100 \cdot P} \quad .$$

DULONG und PETIT bestimmten den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases zwischen Null und 100^0, Null und 200^0 und Null und 300^0, wobei, wie erwähnt, die Temperaturen nach dem Luftthermometer gemessen wurden.

Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases

zwischen 0 und 100^0 $3\,\beta_{0,100} = 0,0000258$
„ 0 „ 200^0 $3\,\beta_{0,200} = 0,0000275$
„ 0 „ 300^0 $3\,\beta_{0,300} = 0,0000304$.

Stellt man diese Werte durch eine Funktion der Temperatur dar, so erhält man mit Anwendung von zwei Konstanten den Ausdruck

$$3\,\beta_{o,t} = 0,0000221 + 10^{-11} \cdot 6 \cdot t \quad .$$

Nach dieser Gleichung wird

$$3\,\beta_{0,100} = 0,0000257$$
$$3\,\beta_{0,200} = 0,0000275$$
$$3\,\beta_{0,300} = 0,0000305$$

Werte, die fast identisch mit den beobachteten sind.

Von allgemeinem Interesse ist die Untersuchung des Jenaer Borosilikatglases 59^{III}, das zu hochgradigen Thermometern verwandt wird, durch L. HOLBORN und E. GRÜNEISEN.[3] Die Untersuchung erstreckte sich bis 500^0 und ergab für

---

[1] DULONG u. PETIT, Ann. Chim. Phys. **7.** 113. 1818; SCHWEIGGERS Journ. **25.** 304; GILB. Ann. **58.** 254. — [2] Vgl. Ausdehnung der Flüssigkeiten. — [3] L. HOLBORN u. E. GRÜNEISEN, DRUDES Ann. **6.** 145. 1901.

Digitized by Google

den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0,t}$ zwischen Null und t^0 folgende Werte:

1. für eine Kapillare

$$\alpha_{0,t} = \{5814 + 0{,}804 \cdot t\} 10^{-9} \quad ;$$

2. für einen Stab

$$\alpha_{0,t} = \{5852 + 0{,}959 \cdot t\} 10^{-9} \quad .$$

Hieraus ergeben sich folgende Resultate:

(Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient) 10^9 zwischen	0 u. 100	0 u. 200	0 u. 300	0 u. 400	0 u. 500°
1. für die Kapillare	5894	5975	6055	6136	6216
2. für den Stab	5948	6044	6140	6236	6331

Um die Ausdehnung der Metalle zu bestimmen, wurde eine Glasröhre, deren Ausdehnungskoeffizient bekannt war, an dem einen Ende zugeschmolzen und dann, nachdem das zu untersuchende Metall in Form eines Stabes in der Glasröhre befestigt war, das andere Ende kapillar ausgezogen. Die Röhre wurde mit Quecksilber gefüllt und dann gerade so verfahren, wie bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des Glasgefäßes. Das bei der höheren Temperatur austretende Quecksilber gibt die Summe der Ausdehnungen des Quecksilbers und des Metalls, vermindert um die Ausdehnung des Glases.

Ferner wurde in folgender Weise die Ausdehnung zweier Metalle verglichen. Zwei gleiche Streifen von Platin und Kupfer wurden aneinander gelegt und durch starke Schrauben an ihrem einen Ende fest miteinander verbunden. Die Streifen wurden in ein Ölbad gelegt und die Differenz ihrer Längen durch einen Maßstab mit Nonius, der noch 0,01 mm abzulesen gestattete, bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

	Mittlerer kubischer Ausdehnungkoeffizient für		
	Eisen	Kupfer	Platin
zwischen 0 und 100°	0,0000355	0,0000543	0,0000265
„ 0 „ 300°	0,0000441	0,0000565	0,0000275 .

Berechnet man den mittleren Ausdehnungskoeffizienten aus diesen Werten nach der Formel

$$\beta_{0,t} = a + b \cdot t \quad ,$$

so erhält man für die wahren kubischen Ausdehnungskoeffizienten bei 0° bezw. 300°

	Eisen	Kupfer	Platin
$3\,\alpha_0$	0,0000312	0,0000532	0,0000260
$3\,\alpha_{300}$	0,0000570	0,0000598	0,0000290 .

Aus der Veränderlichkeit des Ausdehnungskoeffizienten der angeführten Metalle und des Glases mit der Temperatur ergibt sich unmittelbar, daß eine Temperaturbestimmung aus der Ausdehnung dieser Körper, berechnet unter der Voraussetzung, daß die Temperatur um t^0 gestiegen ist, wenn das Volumen sich um die Größe

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0} \cdot \frac{t}{100}$$

vermehrt hat, verschiedene Werte ergeben muß, je nach der Wahl des Körpers, der zur Temperaturbestimmung dient.

Für Eisen ist nach den oben mitgeteilten Zahlen

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0} = 0{,}00355 \quad .$$

Für die Temperatur von 300°, nach dem Luftthermometer gemessen, ist

Digitized by Google

die Volumvermehrung von 0^0 aus, bezogen auf das Volumen von 0^0 als Einheit, gleich

$$0{,}0000441 \cdot 300 = 0{,}01323 \quad .$$

Die Temperatur x, die hiernach aus der Ausdehnung des Eisens sich berechnet, wenn das Luftthermometer 300^0 angibt, ist durch die Gleichung

$$0{,}00355 \cdot \frac{x}{100} = 0{,}01323$$

bestimmt. Daher

$$x = 372{,}6 \quad .$$

Berechnet man in derselben Weise die Temperatur, die die anderen Körper angeben würden, so erhält man folgende Werte. Zugleich sind auch die Temperaturen mitgeteilt, die sich aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase ergeben, d. h. die Angaben des Quecksilberthermometers, wenn das Glas und das Quecksilber die von Dulong und Petit bestimmten Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

Temperatur.

Luft-thermometer	Quecksilber-thermometer	Eisen-thermometer	Kupfer-thermometer	Platin-thermometer	Glas-thermometer
0	0	0	0	0	0
100	100	100	100	100	100
300	307,6	372,6	328,8	311,6	352,9

3. Versuche von Matthiesen und Kopp.

Eine ähnliche Methode, wie von Dulong und Petit, wurde von Matthiesen[1] angewandt. Zunächst bestimmte er die Ausdehnung zweier Glasstäbe mit Hilfe einer feinen Mikrometerschraube. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ergab sich in dem Intervall von Null bis 100^0 als konstant. Die Temperaturen waren nach einem Normalquecksilberthermometer bestimmt, von dem nicht ersichtlich ist, ob eine Vergleichung mit dem Luftthermometer stattgefunden hat. Die Glasstäbe waren besonders zu den Versuchen verfertigt und bestanden aus 3 Gewichtsteilen Quarzsand, 2 Blei und 1 Alkali. Die Länge l_t ist durch die Gleichung

$$l_t = l_0(1 + 0{,}00000279\, t)$$

bestimmt. Matthiesen machte bei diesen Versuchen die Beobachtung, daß die Glasstäbe bei der auf eine Erwärmung folgenden Abkühlung nicht gleich ihre normale Länge wieder annahmen. Der aus der ersten Bestimmung sich ergebende Ausdehnungskoeffizient war um etwa 3 % größer, als jener der folgenden Bestimmungen; der oben mitgeteilte Wert bezieht sich auf die letzteren.

Mit Hilfe des bekannten Ausdehnungkoeffizienten des Glases bestimmte Matthiesen zunächst die Ausdehnung des Wassers, indem er den Gewichtsverlust beobachtete, welchen Glasstücke in Wasser von verschiedener Temperatur erlitten.

Um den Ausdehnungskoeffizienten der Metalle zu erhalten, wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den gleiche Metallstücke in Wasser von verschiedener Temperatur erlitten. Ist V_0 das Volumen des Metalls bei 0^0 und $3\,\beta_{0,t}$ der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Metalls zwischen Null und t^0, so ist bei t^0 das Volumen desselben, also auch das Volumen des verdrängten Wassers

$$V_0(1 + 3\,\beta_{0,t} \cdot t) \quad .$$

---

[1] A. Matthiesen, Phil. Trans. **1.** 231. 1866; Phil. Mag. (4) **31.** 149; **32.** 472; Pogg. Ann. **128.** 512; **130.** 50.

Digitized by Google

Das Gewicht dieses Wassers sei P_t, das spezifische Gewicht des Wassers bei t^0 sei s_t, so hat man

$$V_0(1 + 3\beta_{0,t} \cdot t) = \frac{P_t}{s_t} \quad .$$

Wird diese Bestimmung bei mehr als zwei Temperaturen ausgeführt, so erhält man den mittleren Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur.

Die Beobachtungen MATTHIESENS beziehen sich fast durchgängig auf drei Temperaturen, und zwar nahezu auf 10^0, 55^0 und 95^0.

Stellt man das Volumen bei t^0 durch die Gleichung

$$V_t = V_0(1 + a \cdot t + b \cdot t^2)$$

dar, so erhielt MATTHIESEN folgende Werte für die Konstanten a und b; zugleich ist in der folgenden Tabelle der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient zwischen Null und 100^0 angegeben, wie er sich aus der Formel ergibt.

Ausdehnung fester Körper nach MATTHIESEN.

	a	b	$3\beta_{0,100}$
Kadmium	0,00008078	0,0000001400	0,00009478
Zink	8222	0700	8928
Blei	8177	0222	8399
Zinn	6100	0789	6889
Silber	5426	0405	5831
Kupfer	4443	0555	4998
Gold	4075	0336	4411
Wismut	3582	0446	3948
Palladium	3032	0280	3312
Antimon	2770	0397	3167
Platin	2554	0104	2618

Es wurde ferner von MATTHIESEN eine größere Anzahl von Legierungen der oben angegebenen Metalle untersucht. Hierbei zeigte sich, daß das Volumen einer Legierung in dem Intervall von $0-100^0$ nahezu gleich dem Mittel der Volumina ist, welches die legierten Metalle bei der gleichen Temperatur einnehmen. Besteht also das Volumen V einer Legierung bei 0^0 aus dem Volumen V' des einen Metalls und dem Volumen V'' eines anderen, und ist der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient zwischen Null und t^0 des ersten Metalls gleich $3\beta'_{0,t}$, des zweiten gleich $3\beta''_{0,t}$, so ist der kubische Ausdehnungskoeffizient der Legierung

$$3\beta_{0,t} = \frac{V' \cdot 3\beta'_{0,t} + V'' \cdot 3\beta''_{0,t}}{V' + V''} \quad .$$

Ebenfalls nach einer indirekten Methode hat KOPP die Ausdehnung fester Körper untersucht.[1] Eine kleine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel wurde mit Wasser gefüllt, in einem Wasserbade verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und für jede Temperatur das Gewicht des Wassers ermittelt. Dann wurde der zu untersuchende Körper in die Flasche gelegt und letztere ebenso wie früher verschiedenen Temperaturen mit nachfolgenden Gewichtsbestimmungen ausgesetzt. Hieraus ergibt sich das spezifische Gewicht des Körpers bei den angewandten Temperaturen, und daraus unmittelbar der kubische Ausdehnungskoeffizient. Die Bestimmung wurde bei der vorhandenen Zimmertemperatur und bei etwa 50^0 oder der Temperatur des siedenden Wassers ausgeführt; die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur ist nicht ermittelt.

[1] H. KOPP, LIEBIGS Ann. **81**. 1. 1852; Phil. Mag. (4) **3**. 268; Ann. Chim. Phys. (3) **54**. 338.

Digitized by Google

Tabelle von KOPP.

Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient		Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient		Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient	
Kupfer	0,000051	Eisenkies	0,000034	Cölestin	0,000061
Blei	089	Rutil	032	Quarz	042
Zinn	069	Zinnstein	016		039
Eisen	037	Eisenglanz	040	Orthoklas	026
Zink	089	Magneteisen	029		017
Kadmium	094	Fußspat	062	Weiches Natronglas	026
Wismut	040	Arragonit	065	Weiches englisches Natronglas	024
Antimon	033	Kalkspat	018		
Schwefel	183	Bitterspat	035	Schwer schmelzbares Kaliglas	021
Bleiglanz	068	Eisenspat	035		
Zinkblende	036	Schwerspat	058		

Die Ausdehnung des Eises wurde zuerst durch PLACIDUS HEINRICH[1] untersucht. Er fand, daß sich das Eis mit abnehmender Temperatur zusammenzieht, und zwar ist nach diesen Versuchen die Länge bei $-t^0$

$$l_{-t} = l_0(1 - 0{,}0000245 \cdot t) \quad .$$

Spätere Versuche haben gezeigt, daß dieser Wert des Ausdehnungskoeffizienten viel zu klein ist. SCHUMACHER, POHRT und MORITZ[2] haben die Längenausdehnung des Eises gemessen, indem sie den Abstand zweier Stahlbolzen, die in dem Eise eingefroren waren, bei verschiedenen Temperaturen bestimmten. Es ergab sich bis zur Temperatur -22^0

$$l_{-t} = l_0(1 - 0{,}0000518 \cdot t) \quad .$$

Der Wert des Ausdehnungskoeffizienten ist hier doppelt so groß, als der von PLACIDUS HEINRICH gefundene.

Mit dem größeren Werte in Übereinstimmung ist das Resultat, welches PLÜCKER und GEISSLER[3] für die kubische Ausdehnung des Eises fanden. In dem Gefäß eines Quecksilberthermometers befand sich eine mit Wasser gefüllte Glaskugel, welche eine feine Öffnung hatte, um Quecksilber ein- und austreten zu lassen und so die Ausdehnung des Wassers zu messen. Der Apparat wurde in Alkohol, der von Kältemischungen umgeben war, eingetaucht. Beim Gefrieren des Wassers wurde die Glaskugel zwar gesprengt, es behinderte dies aber nicht die Untersuchung. Aus der Kenntnis der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases ließ sich nach dem Gang des Thermometers die Zusammenziehung des Eises bei abnehmender Temperatur berechnen. PLÜCKER und GEISSLER fanden für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Eises 0,0001585, sodaß die lineare Ausdehnung sich durch die Formel

$$l_{(-t)} = l_0(1 - 0{,}0000528 \cdot t) \quad .$$

berechnen läßt.

4. Methode und Versuche von Fizeau.

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der Ausdehnung ist von FIZEAU[4] angewandt; dieselbe beruht auf der Änderung einer Interferenzerscheinung, die die NEWTONschen Ringe hervorbringt.

Die zu untersuchende Substanz, welche etwa 10 mm lang ist und zwei polierte Endflächen besitzt, von denen die eine schwach gekrümmt ist, ruht auf

[1] PLACIDUS HEINRICH, GILBERTS Ann. **24.** 228. 1807. — [2] SCHUMACHER, POHRT, MORITZ, Mémoires de l'Academie de St. Pétersbourg **4.** 297. 1850. — [3] J. PLÜCKER und GEISSLER, POGG. Ann. **86.** 238. 1852. — [4] FIZEAU, Ann. Chim. Phys. IV. sér. **2.** 143. 1864; **8.** 335. 1866; POGG. Ann. **123.** 515. 1864; **128.** 571. 1866.

Digitized by Google

dem Tisch eines Dreifußes, dessen Füße aus drei Schrauben bestehen, die den Tisch nahe am Umfange durchsetzen und in stumpfen Spitzen nach oben und unten endigen. Auf den oberen Spitzen ruht eine ebene Glasplatte, deren Abstand von der oberen schwach gekrümmten Fläche der Substanz durch die Schrauben reguliert wird. Beleuchtet man dieses System mit monochromatischem Licht, z. B. einer Natronflamme, so zeigen sich infolge der Interferenz, welche die an der unteren Fläche der Glasplatte und der oberen Fläche der Substanz reflektierten Strahlen miteinander bilden, die NEWTONschen hellen und dunklen Ringe. Der Gangunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden dunklen Ringen beträgt die halbe Wellenlänge der angewandten Lichtart, für Natronlicht ist diese $\lambda/2 = 0{,}0002944$ mm. Tritt eine gegenseitige Verschiebung der Flächen ein, an denen die Interferenz auftritt, so folgt das System der Interferenzkurven dieser Verschiebung. Wird z. B. der Abstand der beiden Flächen an einer Stelle, an der Dunkelheit herrscht, um $\lambda/4$ des benutzten Lichtes geändert, so wird jetzt diese Stelle hell erscheinen. Hat man daher auf der Glasplatte eine Marke angebracht, so werden an dieser Marke, wenn der Abstand von Substanz und Glasplatte sich kontinuierlich ändert, die dunklen und hellen Ringe langsam vorbeiwandern, und man weiß, daß für jeden Doppelring (hellen und dunklen Ring), welcher vorbeigewandert ist, die Entfernung von Glasplatte und Substanz sich um 0,0002944 geändert hat. Da man aber noch den zehnten Teil des Abstandes zweier dunkler Ringe voneinander bestimmen kann, so ist es möglich, noch eine Entfernungsänderung von 0,00002944 mm zu messen.

Der erwähnte Dreifuß mit Substanz und Glasplatte wird in einen Raum von konstanter Temperatur gebracht und die Lage der NEWTONschen Ringe bestimmt; hierzu dienten bei FIZEAU 10, bei BENOIT[1] 25 Fixpunkte, die auf der Glasplatte angebracht waren. Erfährt dann der Apparat eine Temperaturerhöhung, so wird die Dicke der Luftschicht zwischen der Substanz und der Glasplatte sich ändern und damit eine Verschiebung der Ringe eintreten. Durch die Ausdehnung der Schrauben des Metalldreifußes wird die Dicke der Luftschicht vergrößert, durch die Ausdehnung der Substanz wird diese Dicke verkleinert. Dehnt sich die Substanz stärker als das Metall aus, so wird mit wachsender Temperatur die Dicke der Luftschicht geringer und die NEWTONschen Ringe werden dann, wenn die obere Fläche der Substanz schwach konvex ist, nach außen wandern. Man erhält also durch die Beobachtung die Differenz der Ausdehnung der Metallschrauben und der Substanz.

Hat man beobachtet, daß f dunkle Ringe an der Marke vorbeigewandert sind, so ist $f \cdot \lambda/2$ die scheinbare Ausdehnung der Substanz für das Temperaturintervall von Null bis τ^0. Ist daher

l die Länge der Substanz bei 0^0,
e die Dicke der Luftschicht bei 0^0,
E die wirksame Schraubenlänge bei 0^0, also $E = e + l$,
α der lineare Ausdehnungskoeffizient der Substanz,
β „ „ „ „ Schrauben,

so ist die Länge der Substanz bei $\tau^0 = l\,(1 + \alpha \cdot \tau)$
„ „ „ Schrauben „ $\tau^0 = E(1 + \beta\tau)$
„ Dicke „ Luftschicht „ $\tau^0 = E(1 + \beta\tau) - l(1 + \alpha\tau)$.

Die Änderung, welche die Dicke der Luftschicht durch die Temperaturerhöhung von Null auf τ^0 erfahren hat, ist daher

$$f \cdot \frac{\lambda}{2} = E \cdot \beta\tau - l \cdot \alpha \cdot \tau \quad .$$

---

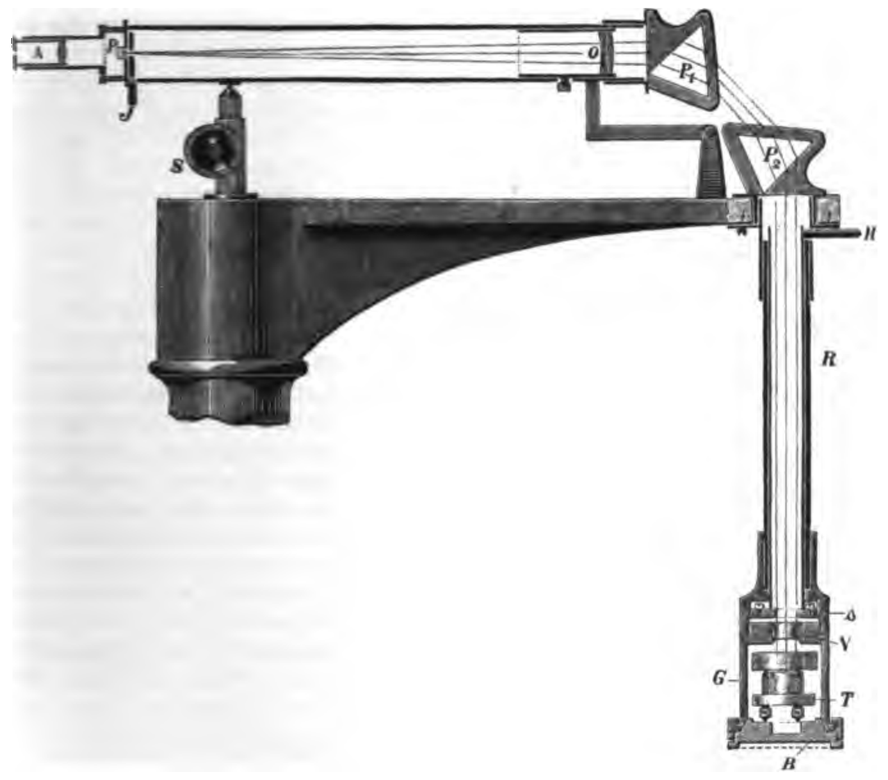
[1] R. BENOIT, Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et des Mésures 1. 1881. In dieser Arbeit ist eine genaue Beschreibung der FIZEAUschen Methode mitgeteilt.

Digitized by Google

Um den Ausdehnungskoeffizienten β der Schrauben zu bestimmen, nimmt man die Substanz von dem Tische des Dreifußes fort und bringt die Interferenz durch die Reflexion an der unteren Seite der Glasplatte und der polierten oberen Seite des Tischchens hervor und beobachtet bei einer bestimmten Temperaturdifferenz die Verschiebung der dunklen Ringe.

5. Verbesserung der Fizeauschen Methode durch Abbe.

Die Versuchsmethode von FIZEAU hat durch ABBE[1] eine Abänderung erfahren, welche mehrere Vorteile gegenüber der FIZEAUschen Methode besitzt. Es ist bei der FIZEAUschen Methode notwendig, die Zahl der vorbeiwandernden Ringe zu zählen. Da die Dauer der Temperaturerhöhung mehrere Stunden in



Figur 14.

Anspruch nehmen kann, ist dies mühsam; nach der ABBEschen Methode wird die ganze Zahl der vorbeigewanderten Interferenzstreifen berechnet und nur die Bruchteile werden beobachtet. Es genügt hierzu am Anfange und am Ende der Beobachtung, wenn keine Temperaturänderung mehr eintritt, die Stellung der Interferenzstreifen gegenüber einer Marke zu bestimmen. Die Bestimmung dieser Stellung geschieht mikrometrisch und liefert so eine größere Genauigkeit. Ferner benutzt ABBE spektroskopisch zerlegtes Licht, welches gegenüber dem Flammenlicht den Vorzug größerer Monochromasie besitzt, und endlich wendet ABBE

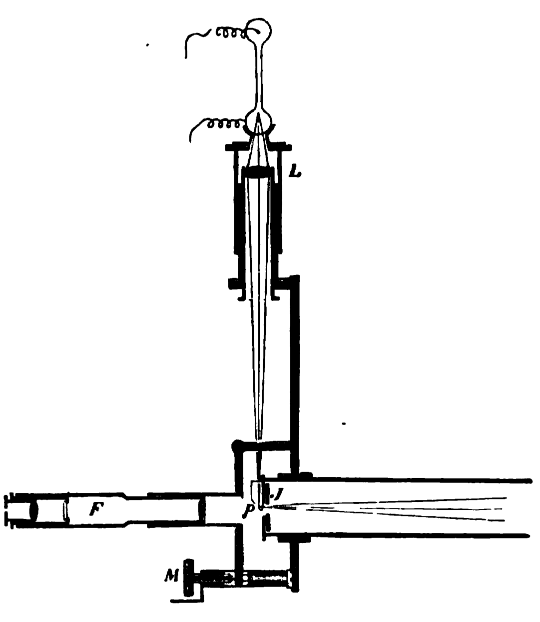
---

[1] G. WEIDMANN, WIED. Ann. **38.** 453. 1889. K. PULFRICH, Ztschr. f. Instrumentenk. **13.** 365. 401. 437. 1893. Diese Abhandlung gibt die definitive Anordnung des Apparates und eine detaillierte Beschreibung der ABBEschen Methode.

Digitized by Google

nicht die NEWTONschen Ringe, sondern geradlinige äquidistante Interferenzlinien an, gegenüber denen sich die Stellung einer Marke sehr genau bestimmen läßt. Zur Erzeugung dieser Interferenzen wird die zu untersuchende Substanz, die etwa 10 mm Länge besitzt, an einem Ende eben abgeschliffen und auf das Tischchen so gelegt, daß die ebene Endfläche nach oben kommt. Auf die drei Schraubenspitzen des Dreifußes wird eine schwach keilförmige Glasplatte gelegt, die auf ihrer unteren Seite ein kleines Silberscheibchen als Marke trägt. Die Luftschicht zwischen der oberen Fläche der Substanz und der unteren Fläche der Glasplatte wird so reguliert, daß sie schwach keilförmig ist; hierdurch entstehen parallele äquidistante Interferenzstreifen, deren Lage gegenüber dem Silberschichtchen bestimmbar ist. Da die Glasplatte selbst keilförmig ist, wird das an der oberen Fläche dieser Platte reflektierte Licht seitlich abgelenkt und dadurch unschädlich.

In den Figuren 14 und 15 ist die Einrichtung des Apparates von ABBE, speziell der Strahlengang, skizziert. Das Fernrohr mit dem Objektiv O ist um eine horizontale Achse drehbar und kann durch die Schraube S gehoben und gesenkt werden. Das Fernrohr dient nicht nur zur Beobachtung, sondern auch zur Beleuchtung des Interferenzapparates. Deshalb ist in der vorderen Brennebene des Fernrohrobjektivs O ein total reflektierendes Prisma p angebracht, welches von der seitlich befestigten GEISSLERschen Röhre, Figur 15, Licht empfängt. Durch die Beleuchtungslinie L wird ein reelles Bild des kleinen Querschnitts der GEISSLERschen Röhre mit longitudinaler Durchsicht auf das Reflexionsprisma p entworfen. Nachdem die Lichtstrahlen von p in das Fernrohr hineinreflektiert sind, werden sie durch das Objektiv O parallel gemacht und passieren dann zwei Flintglasprismen P_1 und P_2 mit horizontalen brechenden Kanten. Durch diese Prismen werden die Strahlen mittlerer Brechbarkeit um 90^0 nach unten abgelenkt. Da die Ablenkung für rote Strahlen geringer, für blaue Strahlen größer als 90^0 ist, kann man durch Heben oder Senken des Fernrohres mittels der Schraube S bewirken, daß die verschieden gefärbten homogenen Strahlenbündel das Prisma P_2 in vertikaler Richtung verlassen. Diese Strahlen durchsetzen dann eine Porzellanröhre R und gelangen in ein Messinggehäuse G, in welchem sich das schon beschriebene Tischchen T mit Körper und Glasplatte zur Hervorbringung der Interferenzstreifen befindet. Dieses Tischchen mit Körper und Glasplatte ist in Figur 16 besonders abgebildet; m stellt das oben erwähnte Silberscheibchen dar. Die von dem Interferenzapparat normal reflektierten Strahlen kehren auf dem bereits zurückgelegten Wege in das Fernrohr zurück und zeigen in der Fokalebene des Objektivs O die angegebene Interferenzerscheinung.

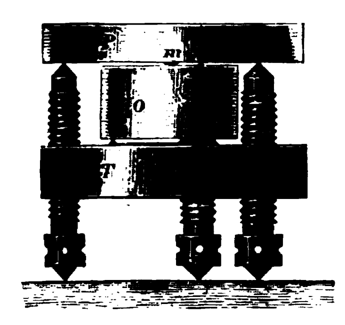


Figur 15.

Diese Interferenzerscheinung besteht aus äquidistanten hellen und dunklen Streifen, die bei richtiger Einstellung von oben nach unten verlaufen. Ein helles,

Digitized by Google

rundes Scheibchen, durch die Reflexion von dem erwähnten, an der Glasplatte des Interferenzapparates befindlichen Silberscheibchen hervorgebracht, sieht man zwischen den Interferenzstreifen (Figur 17). Die Lage dieses Scheibchens gegenüber den Streifen wird durch eine Mikrometervorrichtung gemessen. Diese besteht aus dem kleinen Fernrohr F (Figur 15) mit Doppelfäden zur Einstellung und einer Meßschraube M, die eine Trommel mit 100 Teilen trägt. Durch die Schraube M kann das Fernrohr F um eine vertikale Achse gedreht werden. Dreht man die Schraube M, so wandert der Doppelfaden in horizontaler Richtung über die Interferenzstreifen und das Scheibchen. Aus den Ablesungen an der Trommelteilung erhält man bei den verschiedenen Einstellungen sowohl die Streifenbreite als auch den Abstand des Silberscheibchens von dem nächst gelegenen Interferenzstreifen, diesen Abstand ausgedrückt in Bruchteilen der Streifenbreite.



Figur 16.



Figur 17.

Ohne noch näher auf die Einrichtung des Apparates einzugehen, möge nur noch gezeigt werden, wie sich aus der Beobachtung der Lage des Scheibchens bei zwei verschiedenen Wellenlängen die Zahl der für eine bestimmte Temperaturänderung an der Marke vorbeigewanderten Streifen berechnen läßt.

Allgemein ist die Dicke der keilförmigen Luftschicht an einer Stelle, wo ein dunkler Interferenzstreifen sich befindet, gleich $m \cdot \lambda/2$, wo m eine ganze Zahl bedeutet; der benachbarte Streifen entspricht demnach einer Dicke von $(m \pm 1)\lambda/2$. Für die Mitte eines hellen Streifens ist daher die Dicke der Luftschicht $(m \pm \frac{1}{2})\lambda/2$.

Bestimmt man daher die Stellung des Silberscheibchens als Abstand desselben von der Mitte des zunächst angrenzenden hellen Streifens nach der Seite der größeren Dicke der Luftschicht hin, so ist die Dicke der Luftschicht unterhalb der Mitte des Scheibchens gleich

$$d = (m + \tfrac{1}{2} + a)\frac{\lambda}{2} \quad ,$$

wo a in Bruchteilen des Abstandes zweier hellen Streifen ausgedrückt ist.

Angenommen, man habe bei den Temperaturen t und T diese Bestimmungen für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 ausgeführt, so hat man

$$\text{für die Temperatur } t\text{:} \quad d = (m_1 + \tfrac{1}{2} + a_1)\frac{\lambda_1}{2} = (m_2 + \tfrac{1}{2} + a_2)\frac{\lambda_2}{2} \quad ,$$

$$\text{für die Temperatur } T\text{:} \quad D = (M_1 + \tfrac{1}{2} + A_1)\frac{\lambda_1}{2} = (M_2 + \tfrac{1}{2} + A_2)\frac{\lambda_2}{2} \quad .$$

Daher

$$\varDelta = D - d = (M_1 - m_1 + A_1 - a_1)\frac{\lambda_1}{2} = (M_2 - m_2 + A_2 - a_2)\frac{\lambda_2}{2}$$

oder wenn

$$M_1 - m_1 = n_1 \quad ; \quad M_2 - m_2 = n_2 \quad ; \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \mu$$
$$A_1 - a_1 = \alpha_1 \quad ; \quad A_2 - a_2 = \alpha_2 \quad ;$$

Digitized by Google

gesetzt wird

$$\Delta = (n_1 + \alpha_1)\frac{\lambda_1}{2} = (n_2 + \alpha_2)\frac{\lambda_2}{2} \quad .$$

Die letzte Gleichung liefert

$$n_1 \cdot \mu - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1 \cdot \mu = c \quad .$$

Da α_2 und α_1 echte Brüche sind, so ist auch c ein echter Bruch, wenn μ ein solcher ist. Die letzte Gleichung ist als diophantische zu behandeln und es sind die ganzzahligen Werte von n_1 und n_2 zu bestimmen, welche derselben genügen; hierbei ist zu beachten, daß infolge von kleinen Beobachtungsfehlern der Größen a_1, a_2 ... der Wert von c nur bis auf $\pm$ 0,04 genau bestimmt ist.[1]

Als Beispiel mögen die Beobachtungen am Quarz dienen, welcher senkrecht zur Achse geschnitten war und nahezu 10 mm dick war; es wurde Natriumlicht $\lambda_1 = 0{,}0005892$ mm, und Lithiumlicht $\lambda_2 = 0{,}0006702$ mm benutzt. Die Resultate waren

$$\left.\begin{array}{lll} t = 0 & a_1 = 0{,}25 & a_2 = 0{,}86 \\ T = 99{,}97 & A_1 = 0{,}76 & A_2 = 0{,}69 \end{array}\right\} \text{daher } \alpha_1 = 0{,}51; \quad \alpha_2 = 0{,}33; \quad \mu = 0{,}8787.$$

Hiermit wird

$$n_1 \mu - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1 \cdot \mu = 0{,}33 - 0{,}51 \times 0{,}88 = -\,0{,}12 \quad .$$

Für n_1 ergeben sich die Werte

1, 9, 17, 26, 34 ...

Welcher dieser Werte n_1 gültig ist, ergibt sich aus der Kenntnis der ungefähren Ausdehnung der Substanz. Der Ausdehnungskoeffizient des Quarzes $\perp$ zur Achse ist rund $8{,}10^{-6}$, der Ausdehnungskoeffizient des Stahles ist $10{,}8 \cdot 10^{-6}$. Die Differenz beider Ausdehnungen ist die berechnete Größe. Nimmt man für beide Substanzen eine Länge von 10 mm bei 0°, so ist die Längendifferenz bei 100° gleich $10 \cdot (10{,}8 - 8)\, 10^{-6} \cdot 100 = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$. Dieser Wert ist kleiner als $10 \cdot \lambda_1/2 = 2{,}946 \cdot 10^{-3}$ und größer als $\lambda_1/2 = 0{,}2946 \cdot 10^{-3}$; folglich ist $n_1 = 9$.

Damit erhält man

$$n_2 = n_1 \cdot \mu - c = 7{,}91 + 0{,}12 = 8$$

$$\Delta = (n_1 + \alpha_1)\frac{\lambda_1}{2} = 9{,}51\,\frac{\lambda_1}{2} = 9{,}51 \cdot \mu \cdot \frac{\lambda_2}{2} = 8{,}36\,\frac{\lambda_2}{2} \quad .$$

Es wurde für Δ beobachtet

$$\Delta = 9{,}51 \cdot \frac{\lambda_1}{2} \qquad \text{und} \qquad 8{,}33\,\frac{\lambda_2}{2} \quad .$$

Man hat daher im Mittel

$$\Delta = f \cdot \frac{\lambda_1}{2} = 9{,}50 \cdot \frac{\lambda_1}{2} \quad .$$

Sobald $f\lambda/2$ bekannt ist, erhält man aus der früher angegebenen Gleichung

$$f \cdot \frac{\lambda}{2} = E \cdot \beta \cdot \tau - l \cdot \alpha \cdot \tau$$

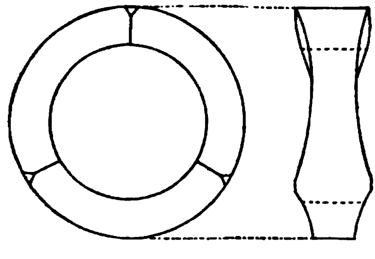
---

[1] Vgl. G. WEIDMANN, WIED. Ann. 38. 474. 1889. Die Fehlerbestimmung gilt für die Beobachtungen WEIDMANNS und für das oben angegebene Beispiel.

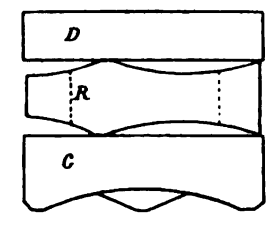
Digitized by Google

die gesuchte Größe α, den linearen Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Substanz.[1]

Die Ausdehnung des Stahltischchens geht in alle Resultate ein, da immer die Differenz der Ausdehnung des zu untersuchenden Körpers und des Tischchens zur Beobachtung gelangt. Wegen der thermischen Nachwirkung, die beim Stahl nicht ausgeschlossen, wurde von PULFRICH das Stahltischchen durch einen Quarz-



Figur 18.



Figur 19.

ring ersetzt. Der Quarzring R (Figur 19) von 10 mm Höhe ist senkrecht zur Achse geschliffen, sodaß die Ausdehnung parallel der Achse für die Versuche maßgebend ist. Der Quarzring ruht auf einer Grundplatte G und ist bedeckt von einer Deckplatte D, die beide ebenfalls aus Quarz hergestellt sind. Der obere und untere Rand des Quarzringes wird, wie aus der Figur ersichtlich, so ausgearbeitet, daß nur je drei kleine Auflageflächen oben und unten übrig bleiben. Die Ausdehnung des Quarzes parallel der Achse ist von FIZEAU, BENOIT, REIMERDES und SCHEEL[2] untersucht. Die Resultate waren folgende; wenn man die Formel

$$l_t = l_0(1 + a \cdot t + b \cdot t^2)$$

anwendet, so wurde für die Konstanten gefunden

	a	b
FIZEAU[3]	$7{,}10 \cdot 10^{-6}$	$0{,}00885 \cdot 10^{-6}$
BENOIT[4]	$7{,}161 \cdot 10^{-6}$	$0{,}00801 \cdot 10^{-6}$
REIMERDES[5] . .	$6{,}925 \cdot 10^{-6}$	$0{,}00819 \cdot 10^{-6}$
SCHEEL[6]	$7{,}144 \cdot 10^{-6}$	$0{,}00815 \cdot 10^{-6}$

Die Werte von REIMERDES sind nicht unbeträchtlich kleiner, als jene der übrigen Beobachter, deren Resultate gut übereinstimmen.

---

[1] Es ist an der Größe f noch eine Korrektion anzubringen, weil die Luft bei verschiedenen Beobachtungstemperaturen verschiedene Brechungsexponenten besitzt. Mit wachsender Temperatur nimmt der Brechungsindex der Luft ab, infolgedessen wächst die Wellenlänge. Wenn deshalb durch eine Temperatursteigerung eine Annäherung der beiden Flächen, die den Abstand e hatten, eintritt, so wird diese Annäherung durch die Wirkung der Änderung des Brechungsindex der Luft noch vermehrt erscheinen, da die Verminderung des Brechungsexponenten immer wie eine Verkleinerung des Abstandes wirkt. Bezeichnet man mit e den Abstand der beiden Flächen, welche die Interferenz bewirken, mit n den Brechungsindex der Luft bei der niedrigeren, mit n' bei der höheren Temperatur, so ist, wenn F die Zahl der Interferenzstreifen bezeichnet, die vorbeigewandert wären, wenn die Luftschicht keine Temperaturänderung erlitten hätte,

$$F = f \mp \frac{2e}{\lambda}(n - n') \quad .$$

Das negative Vorzeichen gilt, wenn e mit wachsender Temperatur abnimmt. — [2] E. REIMERDES, Dissert. Jena 1896. Vgl. auch K. SCHEEL, DRUDES Ann. **9.** 837. 1902. — [3] FIZEAU, C. R. **62.** 1101. 1866; POGG. Ann. **128.** 564. 1866. — [4] J. R. BENOIT, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mesures. **6.** 1. 1888. — [5] E. REIMERDES, l. c. — [6] K. SCHEEL, l. c.

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle sind die Werte mitgeteilt, welche FIZEAU[1] erhalten hat. Die erste Reihe gibt den wahren, linearen Ausdehnungskoeffizienten bei 40° an, die zweite die Änderung desselben für 1° Temperaturerhöhung, die dritte den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und 100°, multipliziert mit 100.

Wird der wahre Ausdehnungskoeffizient durch

$$\alpha = a + 2b \cdot t$$

dargestellt, so liefert

die erste Reihe α_{40} ,

die zweite Reihe $\frac{d\alpha}{dt} = 2b$,

die dritte Reihe $(a + b \cdot 100) \cdot 100$.

Ausdehnung fester Körper nach FIZEAU.

Substanzen	Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° α_{40}	Änderung für 1° $\frac{d\alpha}{dt} = 2b$	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 100°, multipliziert mit 100. $100 \cdot \beta_{0,100} = (a + b \cdot 100)\,100$
Diamant	0,00000118	$1{,}44 \cdot 10^{-9}$	0,000132
Gaskohle	00540	1,10	0551
Graphit von Bantongol	00786	1,01	0796
Anthrazit von Pennsylvanien	02078	−8,15	1996
Steinkohle von Charleroy	02782	2,95	2811
Paraffin von Rangoon, bei 56° schmelzend	27854	99,26	
Silizium, geschmolzen	00763	1,69	0780
Selen, geschmolzen	03680	11,15	3792
Tellur, geschmolzen	01675	5,75	1732
Arsen, sublimiert	00559	4,32	0602
Osmium, halb geschmolzen	00657	2,18	0679
Ruthenium, halb geschmolzen	00963	2,81	0991
Palladium, geschmiedet, angelassen	01176	1,32	1189
Rhodium, halb geschmolzen	00850	0,81	0858
Iridium, geschmolzen	00700	0,79	0708
Platin, geschmolzen	00899	0,78	0907
Platin-Iridium[2]	00884	0,76	0892
Gold, geschmolzen	01443	0,83	1451
Silber, geschmolzen	01921	1,47	1936
Kupfer, gediegenes	01690	1,83	1708
Kupfer, künstliches	01678	2,05	1698
Messing[3]	01859	1,96	1879
Bronze[4]	01782	2,04	1802
Nickel[5]	01279	0,71	1286
Kobalt[5]	01236	0,80	1244
Eisen, weich	01210	1,85	1228
Eisen[5]	01188	2,05	1208
Meteoreisen	01095	1,75	1113
Gußstahl, französisch gehärtet	01322	3,99	1362
Gußstahl, französisch angelassen	01101	1,24	1118
Gußstahl, englisch angelassen	01095	1,52	1110
Gußeisen, graues	01061	1,37	1075
Zinn von Mallaca[6]	02234	3,51	2269
Indium, geschmolzen	04170	42,38	4594

[1] FIZEAU, C. R. **68.** 1125; POGG. Ann. **138.** 26. 1869. — [2] Platin = 0,9; Iridium = 0,1. — [3] Kupfer = 71,5; Zink 27,7; Zinn 0,3; Blei 0,5. — [4] Kupfer 86,3; Zink 4,0; Zinn 9,7. — [5] Durch Wasserstoff reduziert und komprimiert. — [6] Komprimiertes Pulver.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Substanzen	Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° α_{40}	Änderung für 1° $\frac{d\alpha}{dt} = 2b$	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 100°, multipliziert mit 100. $100 \cdot \beta_{0.100} = (a + b \cdot 100) 100$
Blei, geschmolzen	0,00002914	$2{,}39 \cdot 10^{-9}$	0,002948
Thallium, geschmolzen	03021	11,41	3135
Zink, destilliertes[1]	02918	−1,27	2905
Kadmium, destilliertes[1]	03069	3,26	3102
Aluminium, geschmolzen . . .	02313	3,29	2336
Magnesium, geschmolzen	02694	6,84	2762

W. VOIGT[2] hat den Ausdehnungskoeffizienten einer Reihe von Metallen in der Nähe von 30° bestimmt und auch für die meisten Metalle die Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurde bei diesen Versuchen besonderes Gewicht auf die Reinheit der Metalle gelegt. Die Resultate sind durch die Formel

$$\alpha_t = [a + b(t - 30)]\, 10^{-6}$$

dargestellt, bei der α_t den linearen Ausdehnungskoeffizienten bei der Temperatur t darstellt. Es wurde erhalten

Metall	a	b	Bemerkungen[3]
Aluminium .	23,06	0,61	Zusammensetzung ist 97,53 Al; 1,33 Fe; 101 Si; 0,17 C.
Bronze . . .	17,75	0,0503	enthielt 88 Kupfer, 12 Zinn.
Kadmium . . .	24,7	—	Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht bestimmt; dasselbe gilt von den späteren angegebenen Metallen, Zink u. Zinn.
Eisen . . .	11,58	0,048	
Gold . . .	14,14	0,0239	
Kupfer . . .	17,09	0,0404	
Magnesium .	26,05	0,064	
Nickel . . .	13,15	0,0413	
Silber . . .	19,25	0,043	
Stahl . . .	11,47	0,0519	
Wismut . . .	13,67	0,052	
Zink . . .	25,1	—	Das Material ist gewöhnliches Zink; chemisch reines Zink war unbrauchbar, weil porös und brüchig
Zinn . . .	22,2		

A. E. TUTTON[4] hat die Ausdehnung von reinem kristallisierten Nickel und Kobalt untersucht und für die Ausdehnungskoeffizienten gefunden

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Nickel} & \alpha_t = (12{,}48 + 0{,}0148\, t)\, 10^{-6} \\ \text{Kobalt} & \alpha_t = (12{,}08 + 0{,}0128\, t)\, 10^{-6} \end{array}\right\} \text{zwischen } 0^0 \text{ und } 126^0 .$$

Wie man sieht, ist der Temperaturkoeffizient des Ausdehnungskoeffizienten des Nickels hier bedeutend kleiner, als nach den Versuchen VOIGTS.

LE CHATELIER[5] hat die Ausdehnung der Metalle bis zu hohen Temperaturen nach einer photographischen Methode verfolgt. Im folgenden ist eine Zusammenstellung der Resultate gegeben; die Tabelle enthält den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und 40° (nach FIZEAU) und zwischen Null und ϑ^0, ferner die Temperatur ϑ.

[1] Komprimiertes Pulver. — [2] W. VOIGT, WIED. Ann. **49.** 702. 1893. — [3] Die Bemerkungen sind entnommen aus VOIGTS Abhandlung, WIED. Ann. **48.** 675. 1893. Von dem gleichen Material, von dem die oben angegebenen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt sind, hat VOIGT mehrere sonstige physikalische Eigenschaften bestimmt, z. B. Elastizitätskoeffizienten, spezifische Wärme u. s. w. — [4] A. E. TUTTON, Ztschr. f. Krystallogr. **31.** 384. 1899; Beibl. **23.** 753. 1899. — [5] H. LE CHATELIER, C. R. **108.** 1096. 1889; Beibl. **13.** 644. 1889.

Digitized by Google

Metall	$\alpha_{0,40}$	$\alpha_{0,\vartheta}$	ϑ	Metall	$\alpha_{0,44}$	$\alpha_{0,\vartheta}$	ϑ
	0,0000	0,0000			0,0000	0,0000	
Weiches Eisen . .	120	145	1000°	Bronze mit 30% Sn .	—	295	700°
Harter Stahl . . .	110	140	1000	Bronze mit 10% Al .	—	230	900
Graues Gußeisen . .	106	175	1000	Aluminium	231	315	600
Stahl mit 14% Mn .	—	245	1000	Silber	192	205	900
Kupfer	170	200	1000	77% Ag, 23% Cu .	—	180	800
Messing	186	225	700	Nickel	127	182	1000
Bronze mit 10% Sn .	—	220	900	Platin	090	113	1000
Bronze mit 20% Sn .	—	270	800	Platin mit Iridium .	088	105	1000

Es wächst, wie aus der Tabelle hervorgeht, der Ausdehnungskoeffizient bei allen Metallen mit wachsender Temperatur.

L. HOLBORN und A. DAY[1] haben die Ausdehnung verschiedener Metalle in einem elektrisch geheizten Tonrohre bis zu sehr hohen Temperaturen ermittelt. Setzt man

$$l_t = l_0(1 + a \cdot t + b\,t^2) \quad ,$$

so ergab sich

	a	b	gültig bis
Platin	$8{,}868 \cdot 10^{-6}$	$0{,}001324 \cdot 10^{-6}$	1000°
Palladium	$11{,}670 \cdot 10^{-6}$	$0{,}002187 \cdot 10^{-6}$	1000
Platin-Iridium . . . (80 Pt; 20 Ir)	$8{,}198 \cdot 10^{-6}$	$0{,}001418 \cdot 10^{-6}$	1000
Silber	$18{,}270 \cdot 10^{-6}$	$0{,}004793 \cdot 10^{-6}$	875
Nickel[2]	$13{,}460 \cdot 10^{-6}$	$0{,}003315 \cdot 10^{-6}$	300
Konstantan	$14{,}810 \cdot 10^{-6}$	$0{,}00404 \cdot 10^{-6}$	500
Schmiedeeisen[3] . .	$11{,}705 \cdot 10^{-6}$	$0{,}005254 \cdot 10^{-6}$	500

Es ist noch zu bemerken, daß die Ausdehnung eines Stahlstabes wegen Unregelmäßigkeiten in der Ausdehnung sich nicht genügend durch eine Formel mit zwei Gliedern darstellen ließ.

Eisen und Stahl zeigen in hohen Temperaturen über 700 Anomalien in der Ausdehnung; diese beruhen auf einer molekularen Umlagerung, die bei diesen hohen Temperaturen eintritt. Wie LE CHATELIER[4] beobachtet hat, hat das weiche Eisen und ebenso die Stahlsorten, deren Kohlenstoffgehalt nicht über 0,84% hinausgeht, folgende Ausdehnungskoeffizienten:

Temperaturintervall	0—100	100—200	200—300	300—400	400—500	500—600	600—700
Ausdehnungskoeffizient 10^6	11	12	13	14	15	16	16,5

Oberhalb der Umwandlungstemperatur ändert sich der Ausdehnungskoeffizient stark mit der Temperatur und zwar um so stärker, je größer der Kohlenstoffgehalt des Eisens ist.

Kohlenstoffgehalt in Prozenten .	0,05	0,2	0,8
(Ausdehnungskoeffizient oberhalb der Umwandlungstemperatur) $\cdot 10^6$	15	17	22°

Während die Umwandlung stattfindet, zieht sich das Eisen zusammen und zwar verkürzt sich die Längeneinheit um folgende Größen

Kohlenstoffgehalt in Prozenten	0,05	0,20	0,5	0,8	1,21
Umlagerungstemperatur	840	768	728	730	735°
Größe der Kontraktion der Längeneinheit	0,0026	0,0023	0,0021	0,0008	0,0010

[1] L. HOLBORN u. A. DAY, DRUD. Ann. **2.** 505. 1900; **4.** 104. 1901. — [2] Die Untersuchung ist ausgedehnt bis 1000°. Die ganze Ausdehnung läßt sich nicht durch eine quadratische Formel darstellen, weil in der Nähe von 300° eine Zustandsänderung eintritt. — [3] Das Eisen wurde bis 750 untersucht; oberhalb 500° wächst die Ausdehnung in geringerem Grade, als nach angegebener Formel sich ergibt. — [4] H. LE CHATELIER, C. R. **129.** 331. 1899; Beibl. **23.** 959. 1899.

Digitized by Google

GUILLAUME[1] hat eine interessante Eigenschaft der Nickelstahlverbindungen entdeckt, die darin besteht, daß gewisse Stahllegierungen einen außerordentlich kleinen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Im folgenden ist ein Auszug aus der von GUILLAUME angegebenen Tabelle mitgeteilt.

Prozente an Nickel	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und t (gültig bis 35°)
0	$(10{,}354 + 0{,}00523\,t)\cdot 10^{-6}$
5	$(10{,}529 + 580\,t)\cdot 10^{-6}$
20	$(11{,}427 + 362\,t)\cdot 10^{-6}$
24	$(17{,}484 + 711\,t)\cdot 10^{-6}$
26,2	$(13{,}103 + 2123\,t)\cdot 10^{-6}$
28	$(11{,}288 + 2889\,t)\cdot 10^{-6}$
30,8	$(4{,}570 + 1194\,t)\cdot 10^{-6}$
36,1	$(0{,}877 + 127\,t)\cdot 10^{-6}$
44,4	$(8{,}508 + 251\,t)\cdot 10^{-6}$
100,0	$(12{,}661 + 550\,t)\cdot 10^{-6}$

Die Ausdehnung nimmt also mit wachsendem Nickelgehalt zuerst (bis 20 %) langsam, dann sehr rasch zu; darauf nimmt die Ausdehnung ab und hat bei 36,1 % Nickel ein Minimum; bei weiterer Steigerung des Nickelgehaltes nimmt darauf die Ausdehnung wieder langsam zu, bis zu dem Wert, den das reine Nickel zeigt. Die Legierung mit dem kleinsten Ausdehnungskoeffizienten — derselbe ist etwa nur $^1/_{10}$ von dem des Platins — eignet sich besonders zur Anfertigung von Maßstäben und Pendelstangen. Leider zeigte diese Legierung, ähnlich wie Thermometer, Nachwirkungen, welche sich zwar durch geeignete Behandlung stark reduzieren lassen.

In höheren Temperaturen tritt die eben besprochene Eigenschaft der Stahlnickelverbindungen viel weniger hervor, wie folgende Versuche von CHARPY und GRENET[2] zeigen.

Gehalt an Nickel in Prozenten	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient · 10^6 zwischen				
	15—100°	100—200°	200—400°	400—600°	600—800°
26,9	11,0	18,0	18.7	22,0	23,0
30,1	9,5	14,0	19,5	19,0	21,3
34,1	2,1	2,5	11,75	19,5	25,7
36,1	1,5	1,5	11,75	17,0	20,3

Während zwischen 15° und 100° das Verhältnis des ersten und letzten Wertes der Ausdehnungskoeffizienten 7,33 ist, wird zwischen 600° und 700° das Verhältnis viel kleiner, nämlich 1,13.

Endlich mögen noch die Beobachtungen Platz finden, die wegen des Materials ein besonderes Interesse beanspruchen (das Porzellan z. B. wegen der Verwendung zu Luftthermometergefäßen).

T. G. BEDFORD[3] findet für den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Bayeux Porzellans

$$\alpha = (3{,}425 + 0{,}00214\cdot t)\,10^{-6} \text{ gültig bis } 830^0 \quad .$$

L. HOLBORN und E. GRÜNEISEN[4] finden für zwei Stäbe von Berliner Porzellan den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und t

$$\left.\begin{aligned}\alpha_{o,t} &= (3{,}027 + 0{,}001177\cdot t)\,10^{-6}\\ \alpha_{o,t} &= (3{,}188 + 0{,}000036\cdot t)\,10^{-6}\end{aligned}\right\}\text{ gültig bis } 625^0 \quad .$$

---

[1] CH. ED. GUILLAUME, C. R. **124.** 176. 1897. — [2] G. CHARPY u. L. GRENET, ibid. **134.** 540. 1902. — [3] T. G. BEDFORD, Phil. Mag. **49.** 90. 1900. — [4] L. HOLBORN u. E. GRÜNEISEN, DRUDES Ann. **6.** 138. 1901.

Digitized by Google

Der Ausdehnungskoeffizient des karrarischen Marmors wurde zwischen 15 und 100° von J. FRÖHLICH[1] bestimmt und gefunden

$$\alpha_{15,100} = 0{,}0000117 \quad .$$

Von allen untersuchten Körpern hat geschmolzene Kieselsäure den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten, wie aus den Beobachtungen hervorgeht, die LE CHATELIER[2] angestellt hat.

(Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient) · 10^6 der geschmolzenen Kieselsäure

zwischen 0 und 180°	0 u. 532°	0 u. 588°	0 u. 700°	0 u. 750°	0 u. 850°	0 u. 942°
0,277	0,714	0,850	1,071	1,200	0,941	0,743

Wie man sieht, nimmt der Ausdehnungskoeffizient bis 750° zu und dann wieder ab. Diese Abnahme ist so stark, daß sich der Körper oberhalb 750° wieder zusammenzieht. Berechnet man die Verlängerung eines Stabes, der bei 0° die Länge 1 hat, für die verschiedenen oben angegebenen Temperaturen, so findet man

Temperatur . . .	180	532	588	700	750	850	942°
Verlängerung · 10^6 .	50	380	500	750	900	800	700 .

Indessen ist nach den Beobachtungen von HOLBORN und HENNING[3] die von LE CHATELIER ermittelte starke Ungleichmäßigkeit in der Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes nicht vorhanden; sie finden vielmehr, daß die Ausdehnung von 0° bis 1000° nahezu gleichmäßig verläuft und zwar ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 1000° $\alpha = 0{,}54 \cdot 10^{-6}$. Von diesem Wert ist der von CALLENDAR[4] gefundene, nämlich $\alpha = 0{,}59 \cdot 10^{-6}$ um etwa 8% verschieden. Die von LE CHATELIER gefundene Ungleichmäßigkeit in der Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes wird von HOLBORN und HENNING darauf zurückgeführt, daß LE CHATELIER die Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes mit derjenigen des Porzellans verglich, einer Substanz, deren Ausdehnung oberhalb 600° Unregelmäßigkeiten zeigt.[5]

6. Einfluß der Spannung auf den Ausdehnungskoeffizienten.

DAHLANDER[6] hat den Ausdehnungskoeffizienten von Metalldrähten bei verschiedenen Spannungen zu bestimmen gesucht und gezeigt, daß die Ausdehnungskoeffizienten mit wachsender Spannung wachsen. Die Versuche, welche sich auf die Metalle Kupfer, Messing, Neusilber, Eisen und Stahl bezogen, wurden mit einem ähnlichen Apparate, wie jenem von LAPLACE benutzten, ausgeführt. Die Ausdehnung bewirkte die Drehung eines festen Stabes; diese wurde mittels der POGGENDORFFschen Spiegelablesung, welche für diesen Zweck zuerst von J. MÜLLER[7] benutzt war, bestimmt.

Für Messing und Neusilber wurden folgende Werte erhalten:

Messingdraht 0,705 mm Durchmesser		Neusilberdraht 0,614 mm Durchmesser	
Spannung in Kilogramm	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 15 u. 100°	Spannung in Kilogramm	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 15 u. 100°
0,732	0,000018579	1,250	0,000017011
1,420	18646	3,750	17311
1,917	18836	5,000	17395
2,396	18889	6,250	17452
2,875	18986	7,500	17913
3,833	19107		
4,732	19144		
6,250	19255		

[1] J. FRÖHLICH, WIED. Ann. **61.** 206. 1897. — [2] H. LE CHATELIER, C. R. **130.** 1703. 1900; Beibl. **24.** 981. 1900. — [3] L. HOLBORN u. F. HENNING, DRUDES Ann. **10.** 446. 1903. — [4] H. L. CALLENDAR, Chem. News **83.** 151. 1901. — [5] L. HOLBORN u. W. GRÜNEISEN, DRUDES Ann. **6.** 136. 1901. — [6] G. R. DAHLANDER, POGG. Ann. **145.** 147. 1872. — [7] J. MÜLLER, ibid. **140.** 672. 1868.

Digitized by Google

Der Ausdehnungskoeffizient wächst nach diesen Versuchen bei einer Spannung von 7 kg um 4 bis 5 %. DAHLANDER zeigt nun, daß dieser Zuwachs im wesentlichen durch die Änderung des Elastizitätskoeffizienten mit der Temperatur bedingt wird.

Wird der Ausdehnungskoeffizient des Drahtes ohne Belastung mit α bezeichnet, so ist, wenn l die Länge des Drahtes bei der Temperatur t, l' die Länge desselben bei der Temperatur t' ist,

$$l' = l\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} \quad .$$

Wird der Draht bei der Temperatur t' durch das Gewicht P gespannt, so ist die Verlängerung f', welche der Draht erfährt,

$$f' = \frac{1}{E_{t'}} \cdot \frac{P \cdot l'}{a} = \frac{1}{E_{t'}} \cdot \frac{P \cdot l}{a} \cdot \frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} \quad ,$$

wo E_t' den Elastizitätskoeffizienten bei der Temperatur t' und a den Querschnitt des Drahtes bezeichnet. Die Länge des Stabes bei der Temperatur t' ist daher

$$(1) \qquad L = l' + f' = l\left(1 + \frac{1}{E_{t'}} \cdot \frac{P}{a}\right)\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} \quad .$$

Wird der Draht von der Länge l bei der Temperatur t durch das Gewicht P gespannt, so ist die eintretende Verlängerung f

$$f = \frac{1}{E_t} \cdot \frac{P \cdot l}{a} \quad .$$

Durch die Temperaturerhöhung von t auf t' wird jetzt die Länge $(l+f)$ in L' vergrößert, welche durch den Ausdehnungskoeffizienten α' bestimmt ist.

$$(2) \qquad L' = (l+f)\frac{1+\alpha' t'}{1+\alpha' t} = l\left(1 + \frac{1}{E_t} \cdot \frac{P}{a}\right)\frac{1+\alpha' t'}{1+\alpha' t} \quad .$$

Es ist hierbei auf die kleine Änderung, die der Querschnitt a durch die Erwärmung erfährt, keine Rücksicht genommen. Der Ausdehnungskoeffizient α' bezieht sich dann auf die thermische Ausdehnung bei der Spannung P. Wenn man annehmen darf, daß $L = L'$ ist, d. h. daß es gleichgültig ist, ob während der Ausdehnung oder erst nach der Ausdehnung in demselben Temperaturintervall die Spannung P wirksam ist, so erhält man aus den Gleichungen (1) und (2) eine Beziehung der Ausdehnungskoeffizienten α und α'.

Es ergibt sich

$$\left(1 + \frac{1}{E_t}\frac{P}{a}\right)[1 + \alpha'(t'-t)] = \left(1 + \frac{1}{E_{t'}}\frac{P}{a}\right)[1 + \alpha(t'-t)]$$

und daraus, indem man höhere Potenzen von $\alpha(t'-t)$ und von $1/E_t \cdot P/a$ unberücksichtigt läßt

$$\alpha' - \alpha = \frac{P}{a(t'-t)} \cdot \left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right) \quad .$$

DAHLANDER hat nun die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Belastungen nach der Gleichung

$$(3) \qquad \alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P_2 - P_1}{a(t'-t)}\left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right)$$

berechnet, indem er für die Änderung der Elastizitätskoeffizienten die Resultate benutzte, welche von KOHLRAUSCH und LOOMIS[1] erhalten waren.

[1] F. KOHLRAUSCH u. F. L. LOOMIS, POGG. Ann. **141.** 481. 1871.

Digitized by Google

Die Vergleichung ergab hinreichend gut übereinstimmende Werte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Messingdraht 0,705 mm Durchmesser			Kupferdraht 0,706 mm Durchmesser		
	$\alpha_2 - \alpha_1$			$\alpha_2 - \alpha_1$	
$P_2 - P_1$	nach den Versuchen	berechnet nach Gleichung (3)	$P_2 - P_1$	nach den Versuchen	berechnet nach Gleichung (3)
0,618	0,000000067	0,000000130	0,517	0,000000102	0,000000081
1,185	257	223	1,767	300	216
1,664	310	314	Eisendraht 0,878 mm Durchmesser		
2,143	407	404	1,250	0,000000054	0,000000073
3,101	528	584	2,500	172	146

7. Ausdehnung verschiedener Gläser.

REGNAULT[1] hat eine Reihe von Gläsern verschiedener chemischer Zusammensetzung in bezug auf ihre Ausdehnung untersucht und folgende Resultate gefunden:

Nr.	SiO_2	$Al_2O_3 + Fl_2O_3$	CaO	K_2O	Na_2O	PbO	Kub. Ausdehnungskoeff. × 100		Bemerkungen
1	54,16	0,52	0,36	9,23	0,90	34,62	0,002144	Kristallglas (Choisy le Roy)	Aus einer Röhre von 14 mm innerem Durchmesser
2	53,83	0,97	0,78	7,98	2,54	34,08	2442		Aus einem Kapillarrohr in sphärischer Form geblasen
3	54,39	0,95	0,69	7,80	2,40	33,70	2328		Aus einem Kapillarrohr in zylindrischer Form geblasen
4	53,33	0,48	0,40	9,16	0,95	35,88	2270		A. ein. klein. Ballon v. 50 mm äußer. Durchm. und 3—4 mm Wandstärke
5	70,48	0,93	8,75	2,14	17,20	—	2713	Ordinäres (weißes) Glas	Aus einem Rohre von 12—14 mm Durchm. und 3—4 mm Wandstärke
6	69,75	1,92	8,59	2,60	16,30	—	2686		ähnlich wie Nr. 5, aber doppelte Wandstärke
7	70,95	4,06	5,74	5,67	10,41	3,16	2431		Aus einem kleinen Ballon mit angeschmolzener Kapillare
8	72,56	1,95	7,26	2,97	14,86	—	2619		Aus einer Kapillarröhre in Kugelform geblasen
9	72,31	1,41	5,88	4,18	15,29	—	2758		Wie Nr. 8; die Kugel ist häufig im Feuer gewesen
10	68,18	3,53	14,07	2,00	12,00	—	2324		Grünes Glas. Aus einer schwer schmelzbaren Röhre
11	71,37	0,33	9,36	17,23	1,79	—	2492		Schwed. Glas. Aus einer sehr schwer schmelzbaren Röhre

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Ausdehnungskoeffizienten verschieden zusammengesetzter Gläser bedeutende Unterschiede (von 0,02144 bis 0,002758) zeigen können. Ferner ergibt sich, daß das gleiche Glas je nach der Form, in der es verwandt wird, gleichfalls Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten aufweist. In den obigen Gläsern Nr. . —4 sind die Unterschiede der chemischen Zusammensetzung nur gering; trotzdem kommen in den Ausdehnungskoeffizienten Unterschiede von über 10% vor.

[1] V. REGNAULT, Mémoires de l'Acad. **21.** 205.

Digitized by Google

Nach späteren Untersuchungen von SCHOTT[1] ist es wahrscheinlich, daß die zuletzt angegebene Differenz in verschiedenen Spannungszuständen der untersuchten Gläser begründet ist; wenigstens ergab die gleiche Glassorte für ein gespanntes Glas auch bei gleicher Form einen größeren Ausdehnungskoeffizienten als für ein ungespanntes Glas. So wurde bei einem gewöhnlichen Silikat-Crownglas[2] für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und 100° gefunden

ungespanntes Glas . . 0,00002748
stark gespanntes[3] Glas . 2895.

Der Unterschied beträgt hier über 5 %.

Ferner zeigte ein zylindrisches massives gespanntes Glasstück an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten; der Ausdehnungskoeffizient war in der Achse des Stückes am kleinsten und wuchs, je mehr man sich dem Rande näherte.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen REGNAULTS läßt sich noch nicht der Einfluß der einzelnen Bestandteile des Glases auf die Größe des Ausdehnungskoeffizienten erkennen; es wurde deshalb von SCHOTT eine größere Anzahl von Gläsern in dieser Richtung untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

Ausdehnungskoeffizienten verschieden zusammengesetzter Gläser.[4]

Nr.	PbO	SiO_2	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3	ZnO	BaO	Li_2O	P_2O_5	CaO	As_2O_5	MgO	Kub. Ausdehnungskoeffizient beobachtet	berechnet
1	—	—	—	—	—	41	59	—	—	—	—	—	—	0,0000110	0,0000110
2	—	51,3	—	—	4,5	14	5	25	—	—	—	0,2	—	137	149
3	25	32,8	3	1	7	31	—	—	—	—	—	0,2	—	157	175
4	32	—	—	—	12	56	—	—	—	—	—	—	—	161	162
5	—	—	—	—	30	64	—	—	6	—	—	—	—	168	168
6	—	72	—	11	5	12	—	—	—	—	—	—	—	177	194
7	—	—	—	8	18,0	69,1	—	4,7	—	—	—	0,2	—	202	191
8	46,4	45,2	7,5	0,2	0,5	—	—	—	—	—	—	0,2	—	236	244
9	33	54,3	8	3	—	1,5	—	—	—	—	—	0,2	—	238	241
10	—	48,8	7,5	1,0	—	3	10,3	29	—	—	—	0,4	—	238	220
11	—	68,3	9,5	10	—	10	2	—	—	—	—	0,2	—	239	240
12	69	28,4	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	241	251
13	—	67,5	—	14	2,5	2	7	—	—	—	7	—	—	241	254
14	—	69,1	16	4	—	2,5	—	—	—	—	8	0,4	—	265	272
15	—	—	—	—	8	3	—	28	—	59,5	—	1,5	—	261	246
16	10	51,7	9,5	1,5	—	—	7	20	—	—	—	0,3	—	270	240
17	13,1	68,2	—	16,5	—	—	2	—	—	—	—	0,2	—	271	263
18	—	68,1	16	5	—	3,5	7	—	—	—	—	0,4	—	275	254
19	—	—	12	—	10	3	—	—	—	70,5	—	0,5	4	279	295
20	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	280	256
21	—	73,2	—	18,5	—	—	—	—	—	—	8	0,3	—	290	284
22	—	65,5	15	5	—	2,5	2	9,6	—	—	—	0,4	—	289	263
23	—	64,3	20	3	—	1,5	—	—	—	—	11	0,2	—	292	307
24	—	71,7	13	0	2	—	—	—	—	—	3	0,3	—	300	294
25	25	54,8	11,5	6	2,5	—	—	—	—	—	—	0,2	—	305	289
26	—	69,7	25	—	—	—	—	—	—	—	5	0,3	—	305	294
27	—	64,3	15	9	2,5	—	—	—	—	—	9	0,2	—	314	327
28	6	57,8	14	10	4	—	8	—	—	—	—	0,2	—	324	319
29	34	43,0	11	8	4	—	—	—	—	—	—	—	—	328	330
30	—	57	13	13	12	—	5	—	—	—	—	—	—	337	335

[1] O. SCHOTT, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 4. April 1892. — [2] Die Zusammensetzung dieses Glases ist unter Nr. 18 der folgenden Tabelle angegeben. — [3] Das Glas war in freier Luft als zylindrischer Stab abgekühlt und zeigte infolgedessen starke Spannung. — [4] O. SCHOTT, l. c.

Digitized by Google

Um eine genauere Kenntnis über den Einfluß der verschiedenen Bestandteile zu erhalten, wurden die Ausdehnungskoeffizienten nach der Formel

$$\alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 \dots$$

berechnet[1]; hier bedeuten a_1, a_2, a_3 ... die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile, die in dem Glase vorhanden sind; die Werte x_1, x_2 ... wurden aus den Beobachtungen berechnet. Man erhielt:

	$x \cdot 10^{-7}$		$x \cdot 10^{-7}$		$x \cdot 10^{-7}$
Na_2O	10,0	BaO	3,0	P_2O_5	2,0
K_2O	8,5	PbO	3,0	ZnO	1,8
CaO	5,0	As_2O_5	2,0	SiO_2	0,8
Al_2O_3	5,0	Li_2O	2,0	B_2O_3	0,1
				MgO	0,1

Die mit diesen Werten berechneten Resultate sind in der letzten Vertikalreihe der obigen Tabelle angegeben. Aus den Werten für x ergibt sich, daß die Alkalien Na_2O und K_2O große Ausdehnungskoeffizienten bewirken, dagegen B_2O_3 einen kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Glases herbeiführt. Da der Wert von x für B_2O_3 beträchtlich kleiner als für P_2O_5 und SiO_2 ist, so haben Boratgläser im allgemeinen einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten als Phosphat- und Silikatgläser.

8. Ausdehnung des Kautschuks.

Ein abnormes Verhalten zeigt der Kautschuk. Erwärmt man ein Stück eines gedehnten Kautschukstabes oder -Rohres, so wird dasselbe nicht länger, sondern kürzer. Sehr deutlich läßt sich dies wahrnehmen, wenn man nach WEINHOLD[2] einen langen Kautschukschlauch anfhängt, denselben auf mehr als die dreifache Länge durch Gewichte dehnt und dann einen kräftigen Dampfstrom durch den Schlauch hindurchgehen läßt. Der Schlauch zieht sich dann so stark zusammen, daß die spannenden Gewichte um eine sehr deutlich sichtbare Strecke gehoben werden.

Nachdem schon lange dies abnorme Verhalten des Kautschuks bekannt war[3], ist in neuerer Zeit durch BJERKÉN[4] gezeigt, daß auch schon bei kleinen Dehnungen ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient auftritt. In der folgenden Tabelle bezeichnet L_0 die Länge des unbelasteten Kautschuks, L die Länge bei der Belastung von P g.

Belastung in Grammen P	Länge des Kautschuks in Grammen L	$\frac{L - L_0}{L_0}$	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
0	$33{,}0 = L_0$		
50	36,0	0,1	− 0,00012
200	49,9	0,5	− 0,00032
350	77,3	1,3	− 0,00051

Der Ausdehnungskoeffizient ist, wie man sieht, schon negativ, wenn die Verlängerung infolge der Belastung von 50 g nur 0,1 der ursprünglichen Länge beträgt.

Die Volumänderung des Kautschuks mit wachsender Temperatur ist eine normale; d. h. mit wachsender Temperatur wächst das Volumen, wie aus den Versuchen von LEBEDEW[5] hervorgeht.

[1] A. WINKELMANN und O. SCHOTT, WIED. Ann. **51.** 736. 1894. — [2] F. WEINHOLD, Physik. Demonstrationen, p. 387. Leipzig 1887. — [3] P. JOULE, Phil. Trans. **149.** 107. 1860. — [4] P. VON BJERKÉN, WIED. Ann. **43.** 817. 1891. — [5] P. LEBEDEW, Beibl. **6.** 201. 1882.

Digitized by Google

Temperatur	Spezifisches Gewicht des nichtgespannten Kautschuks	Temperatur	Spezifisches Gewicht des gespannten Kautschuks
11°	0,94550	12,5°	0,94444
16,5	0,94513	18,5	0,94057
20	0,93932	24,5	0,93680
24,5	0,93665	30	0,93351
29,5	0,93332	35	0,93004

Trotzdem also beim gespannten Kautschuk der thermische lineare Ausdehnungskoeffizient negativ ist, ist doch der kubische Ausdehnungskoeffizient positiv. Daraus folgt, daß der gespannte Kautschuk sich in thermischer Hinsicht nach verschiedenen Richtungen verschieden verhält; in der Spannungsrichtung zieht sich der Kautschuk bei Erwärmung zusammen, senkrecht zur Spannungsrichtung dehnt er sich aus.

Geht man von der Gleichung aus, die DAHLANDER (p. 61) entwickelt hat, nämlich

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P_2 - P_1}{a(t' - t)}\left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right) \quad ,$$

so ergibt sich, daß, wenn $P_2 > P_1$ und ebenso $t' > t$ ist, die rechte Seite der Gleichung nur dann positiv ist, wenn der Elastizitätskoeffizient E_t größer ist als der Koeffizient $E_{t'}$; d. h. wenn der Elastizitätskoeffizient mit wachsender Temperatur abnimmt, wird $\alpha_2 > \alpha_1$, oder der thermische Ausdehnungskoeffizient wächst mit wachsendem Druck. Sind aber die beiden Ausdehnungskoeffizienten wie beim Kautschuk negativ, und ist der absolute Wert von α_2 größer als der von α_1, so wird $\alpha_2 - \alpha_1$ negativ und die obige Gleichung kann nur bestehen, wenn $E_t' > E_t$ ist, wenn also der Elastizitätskoeffizient mit wachsender Temperatur unimmt.

Diese Zunahme des Elastizitätskoeffizienten des Kautschuks mit wachsender Temperatur glaubt SCHMULEWITSCH[1] nachgewiesen zu haben. Er untersuchte die Tonhöhe, die ein gespannter Kautschukstrang bei verschiedenen Temperaturen infolge von Transversalschwingungen gab, und fand, daß die Tonhöhe mit wachsender Temperatur steigt. Würde keine sonstige Änderung eintreten, so müßte man allerdings aus diesen Versuchen folgern, daß mit wachsender Temperatur die Elastizität zunimmt. Indessen ändert sich mit wachsender Temperatur die Spannung des Kautschukstranges, und zwar nimmt, da der gespannte Kautschuk infolge der Temperatursteigerung sich zu verkürzen strebt, die Spannung zu, wenn keine Verkürzung eintreten kann; die Spannungszunahme bedingt aber eine Vergrößerung der Schwingungszahl, sodaß, wie schon RUSSNER[2] hervorgehoben hat, die Versuche von SCHMULEWITSCH nicht beweisend sind.

Auch die Versuche von GRAETZ[3], der durch Torsionsschwingungen eine Zunahme des Elastizitätskoeffizienten mit wachsender Temperatur zu finden glaubte, geben keine Entscheidung. Denn da der gedehnte Kautschuk in der Längs- und Querrichtung nicht die gleiche Elastizität besitzt, wie aus Beobachtungen von KUNDT[4] hervorgeht, der nachwies, daß gespannter Kautschuk Dichroismus zeigt, so läßt sich aus Torsionsschwingungen kein Schluß auf die Elastizität in der Zugrichtung ziehen. Denn die Torsionsschwingungen werden nicht allein durch die Elastizität der Längs-, sondern auch durch die der Querrichtung bedingt, und es ist unbekannt, ob und in welcher Weise sich das Verhältnis der Längendilatation zur Querkontraktion beim Kautschuk mit der Temperatur ändert.

---

[1] G. SCHMULEWITSCH, POGG. Ann. **144**. 280. 1871. — [2] J. RUSSNER, CARLS Rep. **18**. 206. 1882; WIED. Ann. **43**. 533. 1891. — [3] L. GRAETZ, WIED. Ann. **43**. 354. 1891. — [4] A. KUNDT, POGG. Ann. **141**. 125. 1874.

Digitized by Google

EXNER[1] maß die Schallgeschwindigkeit im Kautschuk bei verschiedener Temperaturen. Eine Kautschukschnur wurde durch einen Faden gespannt; die Spannung wurde durch Abbrennen des Fadens plötzlich aufgehoben und mit Hilfe eines HIPPschen Chronoskopes die Zeit gemessen, welche die Kontraktionswelle brauchte, um bis an das andere Ende der Schnur zu gelangen. Mit zunehmender Temperatur zeigte sich eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit und daraus wurde auf eine Abnahme des Elastizitätskoeffizienten geschlossen. Diese Versuche von EXNER geben also das entgegengesetzte Resultat, wie die Versuche von SCHMULEWITSCH und von GRAETZ. Aber auch sie sind nicht entscheidend, weil man nicht weiß, in welcher Weise sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Kautschuks mit wachsender Temperatur verhält.

Eine Entscheidung über die Änderung des Elastizitätskoeffizienten beim Zuge mit wachsender Temperatur ist von RUSSNER[2] gegeben. RUSSNER hat die Verlängerung desselben Kautschukstranges durch die gleichen Gewichte bei verschiedener Temperatur gemessen. Da der Kautschuk bei der Belastung eine starke Nachwirkung zeigt, wurde die Verlängerung eine Minute nach der Belastung gemessen und dann von 5 zu 5 Minuten diese Messung wiederholt. Im folgenden sind einige Beobachtungen wiedergegeben, wobei man sich darauf beschränkt hat, die Verlängerung nach der 1. und 20. Minute anzugeben.

Reiner, roher Kautschuk Länge 980 mm; Querschnitt 1,412 qcm				Schwarzer, vulkanisierter Kautschuk Länge 1005 mm; Querschnitt 0,677 qcm			
Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	Temp. 19° Verlänger. in Millim.	Temp. 45° Verlänger. in Mlilim.	Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	Temp. 21° Verlänger. in Millim.	Temp. 60,5° Verlänger. in Millim.
20	1 20	1,97 2,80	2,90 5,25	10	1 20	2,35 3,10	2,77 3,53
40	1 20	4,85 6,10	8,30 11,07	20	1 20	5,57 6,50	6,32 7,25
60	1 20	8,11 9,60	14,20 17,50	30	1 20	8,36 10,02	10,13 11,20
80	1 20	11,60 13,22	20,55 24,05	40	1 20	12,60 13,70	14,13 15,30

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß die Verlängerung durch die gleiche Belastung mit wachsender Temperatur ganz bedeutend wächst, und daraus folgt, daß der Elastizitätskoeffizient mit wachsender Temperatur abnimmt.

Die Gleichung von DAHLANDER (p. 61) kann also für Kautschuk nicht bestehen. Die Voraussetzung, unter der dieselbe abgeleitet ist, trifft für Kautschuk nicht zu; denn es ist für die schließliche Länge, die der Kautschuk annimmt, nicht gleichgültig, ob er zuerst erwärmt und dann gespannt wird, oder ob er zuerst gespannt und dann erwärmt wird. Angenommen, der Kautschuk hat bei 0° ohne Belastung die Länge l, durch eine Erwärmung von Null auf 1° erfährt er die Verlängerung λ, und durch eine Spannung mit dem Gewichte 1 bei der Temperatur 1° die weitere Verlängerung δ_1; seine Gesamtlänge ist dann

$$l + \lambda + \delta_1 = L \quad .$$

Wird dagegen bei der Temperatur 0° der Kautschuk durch das Gewicht 1 gespannt, so sei die Verlängerung δ_0, eine dann folgende Erwärmung auf 1° verkürzt den Kautschuk um λ' und seine Gesamtlänge ist

$$l + \delta_0 - \lambda' = L' \quad .$$

Da $\delta_0 < \delta_1$, so ist auch $L' < L$.

[1] F. EXNER, Wiener Ber. 69 II. 102. 1874. — [2] J. RUSSNER, l. c.

Digitized by Google

Durch den Nachweis über die Abnahme des Elastizitätskoeffizienten ist auch die Erklärung hinfällig, die SCHMULEWITSCH von der abnormen Wärmeausdehnung des Kautschuks gegeben hat. Hiernach sollte sich der Kautschuk in Wirklichkeit mit wachsender Temperatur wie alle Körper ausdehnen, die gleichzeitige Zunahme des Elastizitätskoeffizienten sollte aber diese Ausdehnung verdecken und eine Zusammenziehung bewirken.

Berücksichtigt man, daß der Kautschuk, sobald er gedehnt ist, sich nach verschiedenen Richtungen verschieden verhält, daß er dann nicht mehr zu den isotropen Körpern gehört, so verliert er seine Ausnahmestellung, wie RUSSNER hervorgehoben hat; denn von den Kristallen ist bekannt, daß sie in verschiedenen Richtungen sich im allgemeinen verschieden ausdehnen und daß auch in einzelnen Fällen eine Kontraktion in einer Richtung durch Temperaturerhöhung herbeigeführt wird.

9. Beziehungen zum Atomvolumen.

H. F. WIEBE[1] hat eine Beziehung aufgestellt zwischen dem Atomvolumen und dem Ausdehnungskoeffizienten der festen Elemente. WIEBE betrachtet den Quotienten aus dem spezifischen Gewichte s (bezogen auf Wasser gleich 1) und aus dem Atomgewicht A als den Raum, der der Masse eines Atoms zukommt. Der Quotient $\alpha : s/A$ stellt dann die Ausdehnung des Atoms, d. h. den auf das Atomvolumen bezogenen Ausdehnungskoeffizienten des Elements dar. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Größen angegeben; der Ausdehnungskoeffizient ist der lineare.

Element	Spez. Gew. s	Atomgew. A	Ausdehn.-koeffizient $\alpha \cdot 10^8$	$\frac{\alpha \cdot A}{s} \cdot 10^6$	Element	Spez. Gew. s	Atomgew. A	Ausdehn.-koeffizient $\alpha \cdot 10^8$	$\frac{\alpha \cdot A}{s} \cdot 10^6$
Al	2,56	27,3	2313	247	Ag	10,5	107,66	1912	197
Si	2,49	28,0	763	88	Cd	8,65	111,6	3069	396
S	2,04	31,98	6413	1005	In	7,42	113,4	4170	637
Fe	7,8	55,9	1188	85	Sn	7,19	117,8	2234	361
Co	8,5	58,6	1236	85	Sb	6,7	122,0	1152	210
Ni	8,8	58,6	1279	85	Te	6,25	128,0	1675	343
Cu	8,8	63,3	1684	121	Os	21,4	198,6	657	61
Zn	7,15	64,9	2918	265	Ir	21,13	196,7	700	65
As	5,67	74,9	559	64	Pt	21,15	196,7	899	84
Se	4,6	78	3680	624	Au	19,3	196,2	1443	147
Ru	11,3	103,5	963	88	Tl	11,86	203,6	3021	519
Rh	12,1	104,1	850	73	Pb	11,83	206,4	2924	510
Pd	11,5	106,2	1176	109	Bi	9,82	210,0	1346	288

Die Werte von $\alpha \cdot A/s$ zeigen oft einfache Verhältnisse, wenn man die Elemente einer natürlichen Gruppe betrachtet; z. B. As : Sb : Bi = 1 : 3 : 4, ferner Zn : Cd = 2 : 3.

Ferner hat WIEBE Beziehungen der Ausdehnungskoeffizienten zum Schmelz- und Siedepunkt aufzustellen versucht, auf die wir nicht näher eingehen.[2]

III. Ausdehnung der Kristalle.

1. Versuche von MITSCHERLICH. MITSCHERLICH[3] zeigte zuerst, daß die Kristalle, die dem regulären System nicht angehören, sich nach verschiedenen Richtungen verschieden ausdehnen. Er hatte „schöne Kalkspatkristalle bei einer Temperaturverschiedenheit von 3° gemessen und einen gleichbleibenden Unter-

[1] H. F. WIEBE, Ber. der chem. Ges. **11**. 610. 1878; Beibl. **2**. 592. 1878. — [2] Ders., Ber. der chem. Ges. **12**. 788. 1761. 1879; Beibl. **3**. 483. 1879; **4**. 270. 1880. — [3] E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann. **1**. 125. 1824; **10**. 137. 1827; **41**. 213 448. 1837.

Digitized by Google

schied in den Winkeln von 30 Sekunden erhalten". Wenn der Winkel, den zwei Flächen eines Kristalls miteinander bilden, durch eine Temperatur des Kristalls sich ändert, so folgt daraus, daß die Ausdehnung des Kristalls nicht nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgt ist. Um die Erscheinung genauer zu verfolgen, brachte MITSCHERLICH an seinem Goniometer eine Vorrichtung an, auf der das Kristall befestigt und in erwärmtes Quecksilber so eingetaucht wurde, daß nur die Fläche des Kristalls, die das Bild eines Gegenstandes reflektieren soll, hervorragt. Auf diese Weise erhielt MITSCHERLICH das Resultat, daß der innere Flächenwinkel an einer Kante des Kalkspatrhomboeders, der bei 10° C. 105° 3′ 59,5″ betrug, durch eine Erwärmung von Null auf 100° C. um 8,34′ kleiner wurde. Bezeichnet man für die Temperaturerhöhung von Null bis 100° die Ausdehnung in der Richtung der Hauptachse mit $1 + 100\,\alpha_1$, die Ausdehnung in der Richtung senkrecht zur Hauptachse mit $1 + 100\,\alpha_2$, so ergibt die obige Winkeländerung

$$\frac{1 + 100\,\alpha_1}{1 + 100\,\alpha_2} = 1{,}00342$$

oder, wenn man von höheren Potenzen absieht

$$100\,(\alpha_1 - \alpha_2) = 0{,}00342 \quad . \tag{1}$$

Um die Größen α_1 und α_2 zu erhalten, bestimmte MITSCHERLICH in Verbindung mit DULONG die kubische Ausdehnung des Kalkspats und fand für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten

$$100\,\gamma = 0{,}00196 \quad .$$

Denkt man sich einen Würfel von Kalkspat mit der Seite a, bei 0°, so geschnitten, daß die Hauptachse senkrecht zu zwei Würfelflächen steht, so ist das Volumen[1] des Würfels bei 100°

$$a^3(1 + 100\,\gamma) = a^3(1 + 100\,\alpha_1)(1 + 100\,\alpha_2)^2 \quad ,$$

und indem man wieder von höheren Potenzen absieht,

$$100\,\gamma = 100\,\alpha_1 + 2 \cdot 100 \cdot \alpha_2 = 0{,}00196 \quad . \tag{2}$$

Aus (1) und (3) ergibt sich

$$100\,\alpha_1 = 0{,}002930$$
$$100\,\alpha_2 = -\,0{,}000487 \quad .$$

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der Kalkspat bei der Erwärmung in der Richtung seiner Hauptachse sich ausdehnt, in der Richtung senkrecht zur Hauptachse sich aber zusammenzieht. Dieses merkwürdige Resultat suchte MITSCHERLICH auf anderen Wegen direkt zu prüfen; er fand dasselbe bestätigt.

MITSCHERLICH dehnte seine Untersuchungen auf verschiedene Kristalle aus und gelangte hierdurch zu folgenden allgemeinen Sätzen:

1. Die Kristalle des regulären Systems dehnen sich nach allen Richtungen gleichmäßig aus.

2. Die optisch einaxigen Kristalle, die zum quadratischen und hexagonalen System gehören, dehnen sich in der Richtung der kristallographischen Hauptachse anders, als in der Richtung der Nebenachsen aus, die auf der Hauptachse

---

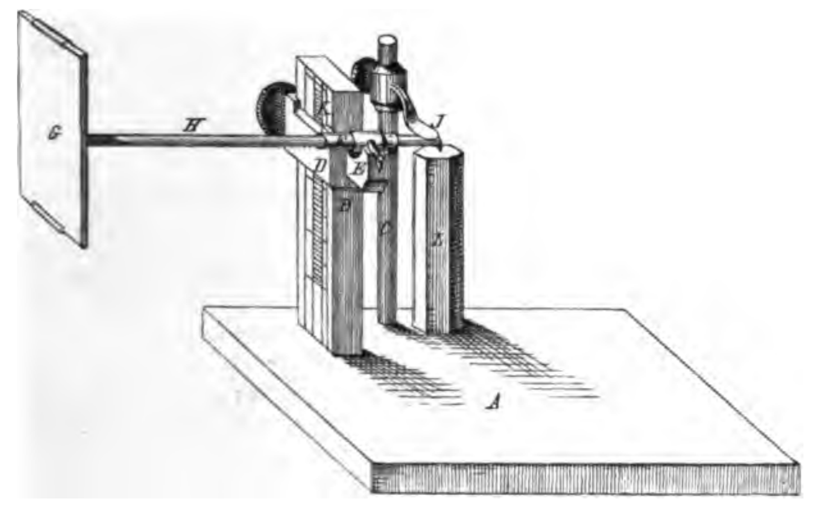
[1] Es ist vorausgesetzt, was durch spätere Versuche bewiesen wird, daß die Ausdehnung senkrecht zur Hauptachse nach allen Richtungen die gleiche ist.

Digitized by Google

senkrecht stehen; senkrecht zur Hauptachse ist die Ausdehnung nach allen Richtungen die gleiche.

3. Die optisch zweiaxigen Kristalle dehnen sich nach den Richtungen der drei ungleichen kristallographischen Achsen verschieden aus.

2. Versuche von PFAFF. PFAFF[1] hat eine ausgedehnte Untersuchung der Kristalle durchgeführt, indem er die Ausdehnung der Kristalle nach verschiedenen Richtungen direkt bestimmte. Der Apparat, dessen sich PFAFF bediente, ist in Figur 20 abgebildet. Auf einer ebenen eisernen Platte *A* stehen zwei eiserne Säulen *B* und *C*, welche von zwei mit Stellschrauben versehenen Hülsen umgeben sind. Die Hülse *D* hat einen Fortsatz in *E*, durch die ein Glasstab *H* unterstützt wird. Dieser Glasstab trägt an seinem einen Ende den Spiegel *G*, an dem anderen wird er durch die Feder *J* auf den Körper *L* gedrückt, dessen



Figur 20.

Ausdehnung untersucht werden soll. Da der Glasstab auf *E* um eine horizontale Achse drehbar ist, so wird eine Ausdehnung des Körpers *L* den Glasstab *H* aus der horizontalen Lage in eine geneigte überführen. Die Größe dieses Neigungswinkels wird mittels Fernrohr und Skala nach der POGGENDORFFschen Spiegelmethode gemessen; aus dem Winkel kann man dann, wenn die Dimensionen des Apparates bekannt sind, die Ausdehnung von *L* berechnen. Der Kristall *L* und die Säule *B* wurden durch Schnee und Eis auf 0° und dann durch siedendes Wasser auf 100° gebracht. Die beobachtete Verschiebung gibt die Differenz der Ausdehnung von *L* und *B*. Für den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Eisens setzte PFAFF als Mittel aus früheren Beobachtungen 0,0000124.

Die Untersuchungen PFAFFS erstrecken sich auf fünf verschiedene Kristallsysteme; die Resultate, bei denen die Hauptachse mit *c* bezeichnet ist, geben den linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Null und 100°.

1. Reguläres System.

Die Ausdehnung ist nach allen Richtungen gleich:

Granat	0,000008478	Schwefelkies	0,000010084
Flußspat	19504	Bleiglanz	18594
Magneteisen	9540	Analcim	9261

[1] F. PFAFF, POGG. Ann. **104.** 171. 1858; **107.** 148. 1859.

Digitized by Google

2. Quadratisches System.

Die Ausdehnung senkrecht zur Hauptachse ist unabhängig von der Richtung:

Zinnstein	nach a	0,000004526	Zirkon	nach a	0,000011054
Zinnstein	„ c	4860	Zirkon	„ c	6264
Vesuvian	„ a	9628			
Vesuvian	„ c	7872			

3. Hexagonales System.

Die Ausdehnung senkrecht zur Hauptachse ist unabhängig von der Richtung:

Beryll	nach a	− 0,000000131	Kalkspat	nach a	− 0,000003105
Beryll	„ c	+ 0,000001722	Kalkspat	„ c	+ 0,000026261
Korund	„ a	6551	Spateisenstein	„ a	5388
Korund	„ c	6875	Spateisenstein	„ c	16133
Turmalin	„ a	7732	Apatit	„ a	10006
Turmalin	„ c	9369	Apatit	„ c	11254
Quarz	„ a	15147			
Quarz	„ c	8078			

4. Rhombisches System.

Topas	nach a	0,000008325	Schwerspat	nach a	0,000014311
Topas	„ b	8362	Schwerspat	„ b	22519
Topas	„ c	4723	Schwerspat	„ c	14904
Arragonit	„ a	10781	Cölestin	„ a	19205
Arragonit	„ b	15903	Cölestin	„ b	18513
Arragonit	„ c	31358	Cölestin	„ c	14903

5. Monoklines System.

Adular	nach a	+ 0,000015687	Diopsid	nach a	0,000008125
Adular	„ b	− 659	Diopsid	„ b	16963
Adular	„ c	+ 2914	Diopsid	„ c	− 1707
Hornblende	„ a	8119	Gips	„ a	15589
Hornblende	„ b	843	Gips	„ b	36278
Hornblende	„ c	9530	Gips	„ c	2272

PFAFF zieht aus diesen Angaben folgende Schlüsse:

a) Die Kristalle dehnen sich durch Wärme meist sehr stark aus. Einzelne übertreffen die am meisten sich ausdehnenden Metalle, von denen keines eine so starke lineare Ausdehnung, wie z. B. der Gips, zeigt.

b) Eine Kontraktion (negatives Vorzeichen bei den obigen Zahlen) findet nur selten statt und erreicht nie die Größe der Ausdehnung nach anderen Richtungen. Es tritt deshalb durch die Erwärmung immer eine Volumvergrößerung ein.

c) Die Ausdehnung der Kristalle mit ungleichen Achsen ist nach diesen Achsen ebenfalls ungleich.

d) Die Größe der Ausdehnung steht in keinem Verhältnis zur Größe der Achsen eines Kristalles. So ist z. B. beim Schwerspat kristallographisch $a < b < c$, thermisch dagegen $a < c < b$; beim Topas ist kristallographisch $a < c < b$, thermisch $c < a < b$.

e) Isomorphe Körper dehnen sich nicht gleich aus.

f) Das thermische und optische Verhalten der Kristalle steht nicht immer in einer bestimmten Beziehung zueinander. Für die Kristalle des hexagonalen Systems zeigt sich ein konstantes Verhältnis in thermischer und optischer Beziehung insofern, als optisch negative Kristalle sich in der Richtung der Hauptachse stärker ausdehnen als in der Richtung der Nebenachsen, und optisch positive Kristalle das Umgekehrte zeigen. Für das quadratische System gilt aber diese Beziehung nicht. Deshalb bleibt die Frage auch offen, ob alle Kristalle


Digitized by Google

des hexagonalen Systems die erwähnte Eigenschaft besitzen, oder ob das von PFAFF beobachtete Resultat ein zufälliges ist, dem kein allgemeines Gesetz zugrunde liegt.

3. Versuche von FIZEAU. Die ausgedehntesten Untersuchungen über die Ausdehnung der Kristalle sind von FIZEAU nach der früher angegebenen Methode angestellt. FIZEAU schloß aus den bekannten Erscheinungen über die Fortpflanzung des Lichtes, der Wärme u. s. w. in den Kristallen, daß auch in bezug auf die Ausdehnung die Kristalle bestimmte Gesetze befolgen müßten.

„Die Modifikationen der physikalischen Eigenschaften je nach den verschiedenen Richtungen befolgen indes eine gewisse Ordnung in bezug auf die Lage der Kristallflächen und die allgemeine Symmetrie der Kristalle; und diese Ordnung tritt besonders hervor, wenn man gewisse feste Richtungen, die FRESNEL bei der Theorie der Doppelbrechung angewendet hat, in Betracht zieht. Ich meine die drei rechtwinkeligen Richtungen, die man Elastizitätsachsen nennt und um welche sich nicht allein alle optischen Erscheinungen der Doppelbrechung ein- und zweiaxiger Kristalle in vollkommener Ordnung gruppieren, sondern auch die hauptsächlichsten Symmetriegesetze der verschiedenen Kristallsysteme, die Beobachtungen über die tönenden Schwingungen kristallisierter Platten, die Entdeckungen SENARMONTS über die Fortpflanzung der Wärme in Kristallen und endlich die Beobachtungen FRESNELS und MITSCHERLICHS über die ungleiche Ausdehnung mehrerer kristallisierter Körper. Messungen der Ausdehnung an einer großen Anzahl kristallisierter Körper, die ich weiterhin in dieser Arbeit beibringen werde, stimmen mit diesen an sich schon sehr sicheren Betrachtungen überein, um festzustellen, daß die hauptsächlichsten Phänomene der Ausdehnung der Kristalle von der Lage der Elastizitätsachsen abhängen in demselben Grade, wie die übrigen physikalischen Eigenschaften. Demgemäß muß man annehmen, daß es in einem kristallisierten Körper drei unter sich rechtwinkelige Richtungen gibt, nach welchen sich drei Hauptausdehnungen äußern; die eine dieser Richtungen repräsentiert die größte Linearausdehnung der Substanz, die zweite die kleinste und die dritte eine mittlere. Die kombinierten Effekte dieser drei Ausdehnungen sind es, welche zu den mannigfachen Ausdehnungen in anderen Richtungen Anlaß geben.[1]“

Es ist zu bemerken, daß bei den Kristallen, die nach verschiedenen Richtungen eine ungleiche Ausdehnung zeigen, für alle Punkte eine seitliche Verschiebung durch die Ausdehnung bewirkt wird; nur für die Punkte, die in den Richtungen der Hauptausdehnungen liegen, tritt eine solche Verschiebung nicht ein. Denkt man sich daher aus einem Kristall eine Kugel geschnitten, und parallel zu den Richtungen der Hauptausdehnungen durch den Mittelpunkt der Kugel ein rechtwinkeliges Koordinatensystem gelegt, so werden die Punkte, welche auf den Achsen liegen, auch bei der Ausdehnung auf denselben bleiben; wird aber von einem anderen Punkte der Oberfläche vor und nach der Ausdehnung eine Verbindungslinie nach dem Mittelpunkte der Kugel gezogen, so fallen diese beiden Linien nicht zusammen. Man kann daher bei den Kristallen nicht ohne eine bestimmte Einschränkung von einer Ausdehnung nach einer bestimmten aber beliebigen Richtung sprechen, da die Verbindungslinie zweier Punkte je nach der Temperatur des Kristalls in bezug auf die Achsen verschieden orientiert ist. Die zu machende Einschränkung besteht darin, daß die Richtung als die bestimmende anzusehen ist, welche vor der Ausdehnung tatsächlich vorhanden war.

Um die Ausdehnung nach einer bestimmten Richtung als Funktion der drei Hauptausdehnungen zu erhalten, genügt die Eigenschaft, daß die ebenen Begrenzungsflächen der Kristalle auch bei der Erwärmung eben bleiben.[2]

[1] FIZEAU, POGG. Ann. **128**. 565. 1866; C. R. **62**. 1101. — [2] Die im Folgenden gegebene Darstellung verdanke ich großenteils Herrn Prof. Dr. W. STAHL in Aachen (1894 in Berlin gestorben).

Digitized by Google

Seien parallel zu den Hauptausdehnungsrichtungen des Kristalls die drei Koordinatenachsen gelegt, sodaß die Moleküle, die auf diesen Achsen liegen, bei der Erwärmung stets auf derselben bleiben. Die Koordinaten irgend eines Moleküls, welches in einer Kristallfläche liegt, seien vor der Erwärmung bei 0°

$$\xi,\ \eta,\ \zeta$$

und nach der Erwärmung bei 1°

$$x,\ y,\ z\,.$$

Wird ferner

$$\varrho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

und

$$\xi = \varrho \cdot \cos\alpha_1 \quad ; \qquad \eta = \varrho \cdot \cos\alpha_2 \quad ; \qquad \zeta = \varrho \cdot \cos\alpha_3$$

gesetzt, so ist durch α_1, α_2, α_3 die Richtung bestimmt, nach der die Ausdehnung gemessen werden soll.

Setzt man ebenso

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad ,$$

so ist durch

$$\frac{r - \varrho}{\varrho} = \varkappa$$

der Ausdehnungskoeffizient des Kristalls für die zugehörige Richtung (α_1, α_2, α_3 dargestellt, der bestimmt werden soll.

Bezeichnet man die Ausdehnungskoeffizienten nach den drei Achsen mit μ_1, μ_2, μ_3, so ist

$$\frac{x - \xi}{\xi} = \mu_1 \quad ; \qquad \frac{y - \eta}{\eta} = \mu_2 \quad ; \qquad \frac{z - \zeta}{\zeta} = \mu_3$$

oder

$$x = (1 + \mu_1)\,\xi \quad ; \qquad y = (1 + \mu_2)\,\eta \quad ; \qquad z = (1 + \mu_3)\,\zeta \quad .$$

Damit wird

$$\varkappa = \sqrt{\frac{x^2 + y^2 + z^2}{\varrho}} - 1 = \sqrt{(1 + \mu_1)^2\cos^2\alpha_1 + (1 + \mu_2)^2\cos^2\alpha_2 + (1 + \mu_3)^2\cos^2\alpha_3} - 1.$$

Entwickelt man diesen Ausdruck nach Potenzen von μ, so erhält man

$$\varkappa = \mu_1\cos^2\alpha_1 + \mu_2\cos^2\alpha_2 + \mu_3\cos^2\alpha_3 + P \quad ,$$

wo P nur höhere Potenzen von μ enthält; da diese gegen die erste Potenz zu vernachlässigen sind, so folgt

$$(3) \qquad \varkappa = \mu_1\cos^2\alpha_1 + \mu_2\cos^2\alpha_2 + \mu_3\cos^2\alpha_3 \quad .$$

Hierdurch ist der Ausdehnungskoeffizient nach der Richtung, welche durch die Winkel α_1, α_2, α_3 bestimmt ist, als Funktion der drei Hauptausdehnungskoeffizienten μ_1, μ_2, μ_3 abgeleitet.

Um die Verschiebung, die durch die Ausdehnung eintritt, zu erhalten, sind die Winkel β_1, β_2, β_3 zu bestimmen, welche die Linie r mit den Achsen bildet.

Es ist

$$x = r \cdot \cos\beta_1 \quad ; \qquad y = r \cdot \cos\beta_2 \quad ; \qquad z = r \cdot \cos\beta_3 \quad .$$

Da

$$r = \sqrt{(1 + \mu_1)^2\,\xi^2 + (1 + \mu_2)^2\,\eta^2 + (1 + \mu_3)^2\,\zeta^2}$$

ist, so hat man



$$\cos\beta_1 = \frac{x}{r} = \frac{\frac{(1+\mu_1)\xi}{\varrho}}{\frac{r}{\varrho}} = \frac{(1+\mu_1)\cos\alpha_1\cdot\varrho}{r}$$

$$= \frac{(1+\mu_1)(\cos\alpha_1)}{\sqrt{(1+\mu_1)^2\cos^2\alpha_1 + (1+\mu_2)^2\cos^2\alpha_2 + (1+\mu_3)^2\cos^2\alpha_3}} \quad .$$

Entwickelt man ebenso, wie früher, nach Potenzen von μ, indem man nur die ersten Potenzen beibehält, so findet man

$$\cos\beta_1 = (1+\mu_1)\cos\alpha_1\,[1 - (\mu_1\cos^2\alpha_1 + \mu_2\cos^2\alpha_2 + \mu_3\cos^2\alpha_3)]$$

und daraus wieder unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von μ

$$\cos\beta_1 = \cos\alpha_1[(1+\mu_1) - (\mu_1\cos^2\alpha_1 + \mu_2\cos^2\alpha_2 + \mu_3\cos^2\alpha_3)] \quad .$$

Unter Berücksichtigung des Wertes von $\varkappa$ wird endlich

$$\cos\beta_1 = \cos\alpha_1\,[1 + \mu_1 - \varkappa] \quad .$$

Ebenso

$$\cos\beta_2 = \cos\alpha_2\,[1 + \mu_2 - \varkappa]$$
$$\cos\beta_3 = \cos\alpha_3\,[1 + \mu_3 - \varkappa] \quad .$$

Durch die vorstehenden Gleichungen ist die Verschiebung bestimmt; dieselbe ist, weil $\mu - \varkappa$ nur wenig von Null verschieden ist, immer nur klein. Für die Achsen liefern die letzten Gleichungen die Verschiebung Null, wie man leicht sieht; denn wird die Ausdehnung nach der x-Achse besimmt, so ist

$$\cos\alpha_1 = 1 \quad ; \qquad \mu_1 = \varkappa \quad ,$$
$$\cos\alpha_2 = \cos\alpha_3 = 0 \quad .$$

Daher

$$\cos\beta_1 = \cos\alpha_1 = 1 \quad ,$$
$$\cos\beta_2 = \cos\beta_3 = 0 \quad .$$

Aus dem Vorstehenden ergibt sich leicht der kubische Ausdehnungskoeffizient, der mit χ bezeichnet werden möge. Der Kubus, der aus den Seiten ξ, η, ζ gebildet ist, hat das Volumen bei 0°

$$\xi\cdot\eta\cdot\zeta \quad .$$

Nach der Erwärmung auf 1° ist das Volumen

$$x\cdot y\cdot z \quad .$$

Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist

$$\chi = \frac{x\cdot y\cdot z - \xi\cdot\eta\cdot\zeta}{\xi\cdot\eta\cdot\zeta} = (1+\mu_1)(1+\mu_2)(1+\mu_3) - 1$$

bis auf Glieder höherer Ordnung wird daher

$$\chi = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \quad . \tag{4}$$

Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist also gleich der Summe der drei linearen Hauptausdehnungskoeffizienten.

Es läßt sich ferner leicht zeigen, daß der kubische Ausdehnungskoeffizient gleich der Summe dreier linearer Ausdehnungskoeffizienten ist, die nach drei zueinander senkrechten Richtungen bestimmt sind. Seien die Ausdehnungskoeffizienten nach drei zueinander senkrechten Richtungen $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$.

Digitized by Google

Die erste Richtung bilde mit den Achsen die Winkel $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$,
„ zweite „ „ „ „ „ „ „ $\beta_1, \beta_2, \beta_3$,
„ dritte „ „ „ „ „ „ „ $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$.

Man hat die drei Gleichungen

$$\varkappa_1 = \mu_1 \cos^2\alpha_1 + \mu_2 \cos^2\alpha_2 + \mu_3 \cos^2\alpha_3 \quad ,$$
$$\varkappa_2 = \mu_1 \cos^2\beta_1 + \mu_2 \cos^2\beta_2 + \mu_3 \cos^2\beta_3 \quad ,$$
$$\varkappa_3 = \mu_1 \cos^2\gamma_1 + \mu_2 \cos^2\gamma_2 + \mu_3 \cos^2\gamma_3 \quad .$$

Durch Addition erhält man

$$\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 = \mu_1 (\cos^2\alpha_1 + \cos^2\beta_1 + \cos^2\gamma_1) +$$
$$+ \mu_2 (\cos^2\alpha_2 + \cos^2\beta_2 + \cos^2\gamma_2) +$$
$$+ \mu_3 (\cos^2\alpha_3 + \cos^2\beta_2 + \cos^2\gamma_2) +$$

Da die x-Achse mit den drei zueinander senkrechten Richtungen die Winkel $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ bildet, so ist

$$\cos^2\alpha_1 + \cos^2\beta_1 + \cos^2\gamma_1 = 1 \quad .$$

Man hat daher, da für die anderen Winkel das gleiche in bezug auf die y- bezw. z-Achse gilt,

$$\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \chi \quad .$$

Zur Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten genügt es daher, den linearen Ausdehnungskoeffizienten nach den zueinander senkrechten Richtungen zu bestimmen.

Aus dem Vorhergehenden läßt sich eine Folgerung ziehen, die leicht einer experimentellen Prüfung unterworfen werden kann. Wird nämlich der Ausdehnungskoeffizient $\varkappa$ in einer Richtung untersucht, die mit den drei Achsen gleich große Winkel bildet, so hat man in der Gleichung (3)

$$\varkappa = \mu_1 \cos^2\alpha_1 + \mu_2 \cos^2\alpha_2 + \mu_3 \cos^2\alpha_3 \quad ,$$
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$$

zu setzen und erhält

$$\varkappa = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) \cos^2\alpha_1 \quad .$$

Da ferner

$$\cos^2\alpha_1 + \cos^2\alpha_2 + \cos^2\alpha_3 = 1$$

ist, so wird unter der gemachten Voraussetzung

$$3 \cdot \cos^2\alpha_1 = 1$$

oder

$$\cos^2\alpha_1 = \sqrt{\tfrac{1}{3}} = \cos 54^0\,44' \quad .$$

Daher wird

$$\varkappa = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)\,\tfrac{1}{3} = \tfrac{1}{3}\chi \quad . \tag{5}$$

Wird die Ausdehnung des Kristalls in jener Richtung gemessen, welche mit den drei Achsen den Winkel von $54^0\,44'$ bildet, so ist diese Ausdehnung gleich dem dritten Teil der kubischen Ausdehnung. Die Größe $\frac{1}{3}\chi$ nennt FIZEAU den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls.

FIZEAU hat die im vorstehenden dargelegte Theorie einer experimentellen Prüfung an zahlreichen Kristallen unterworfen und sie überall bestätigt gefunden.

1. Das reguläre System. Die Ausdehnung ist unabhängig von der Richtung. FIZEAU fand dies bestätigt; beim Flußspat ergab sich der Ausdehnungskoeffizient

senkrecht zur Oktaederfläche $\mu = 0{,}00001911$
„ „ Würfelfläche 1910.

Digitized by Google

Ferner Bleiglanz:

senkrecht zur Oktaederfläche $\mu = 0{,}00002014$
„ „ Würfelfläche 2014.

Schwefelkies:

senkrecht zur Würfelfläche $\mu = 0{,}00000907$
nach einer anderen Richtung 908.

Rotkupfererz:

senkrecht zur Rhombendodekaederfläche $\mu = 0{,}00000093$
parallel „ „ 93.

Die linearen Ausdehnungskoeffizienten einiger weiteren Kristalle des regulären Systems sind nach FIZEAU folgende:

Periclas	$\mu = 0{,}00001043$	Chlorsilber . . .	$\mu = 0{,}00003294$
Chlorkalium . .	3803	Bromkalium . .	4201
Steinsalz . . .	4039	Bromsilber . . .	3469
Salmiak	6256	Jodkalium . . .	4265

Eine merkwürdige Eigenschaft besitzen von den Kristallen des regulären Systems der Diamant und das Kupferoxydul.[1] Die Ausdehnung dieser Kristalle nimmt nämlich mit abnehmender Temperatur sehr stark ab, sodaß es wahrscheinlich wird, daß sie bei einer bestimmten Temperatur ein Dichtigkeitsmaximum besitzen und bei weiterer Temperaturabnahme eine Ausdehnung zeigen. Die Ausdehnung des Diamant wurde von 18 bis 77° verfolgt und durch folgende Formel dargestellt

$$l_t = l_0(1 + a t + b \cdot t^2) \quad .$$

Es ist

$$a = 0{,}00000056243 \quad ; \quad b = 0{,}0000000072385 \quad .$$

Um die Temperatur zu bestimmen, bei der das Dichtigkeitsmaximum eintritt, hat man zu ermitteln, wo der Ausdehnungskoeffizient gleich Null wird. Bildet man

$$\frac{d l_t}{d t} = l_0 (a + 2 b \cdot t) \quad ,$$

so ergibt sich, daß für

$$t = - \frac{a}{2 b} = - 38{,}8^0$$

der Ausdehnungskoeffizient verschwindet, also der Diamant ein Maximum der Dichte besitzt.

Für Kupferoxydul fand FIZEAU das Dichtigkeitsmaximum bei einer höheren Temperatur, wie die Formel für die Ausdehnung zeigt. Es war

$$a = - 0{,}00000009452 \quad ; \quad b = 0{,}000000011531 \quad .$$

Hiernach wird $d l_t / d t$ für $t = + 4{,}1^0$ gleich Null, sodaß das Kupferoxydul in der Nähe derselben Temperatur wie das Wasser sein Dichtigkeitsmaximum besitzt.

2. Das quadratische und hexagonale System. Für diese beiden Systeme sind zwei Hauptausdehnungen einander gleich, die dritte fällt mit der kristallographischen Hauptachste zusammen. Setzt man daher $\mu_2 = \mu_3$, so wird Gleichung (3)

$$\varkappa = \mu_1 \cdot \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 (\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3)$$

und da

$$\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 = 1 - \cos^2 \alpha_1 = \sin^2 \alpha_1$$

[1] FIZEAU, POGG. Ann. 126. 611; C. R. 60. 1161. 1865.

Digitized by Google

ist, so wird

(6) $$\varkappa = \mu_1 \cdot \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \sin^2 \alpha_1 \quad .$$

Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient wird

$$\tfrac{1}{3} \chi = (\mu_1 + 2 \mu_2) \tfrac{1}{3} \quad .$$

FIZEAU beobachtete zunächst den Ausdehnungskoeffizienten μ_1 in der Richtung der Hauptachse, ferner den Koeffizienten μ_2 senkrecht zur Hauptachse, und endlich den mittleren, linearen Koeffizienten in einer Richtung, die mit den Hauptachsen den Winkel $54^0\ 44'$ bildete. Dieser wurde mit dem nach der letzten Gleichung berechneten verglichen und eine sehr gute Übereinstimmung erhalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Kristall	μ_1	μ_2	$\frac{1}{3}\chi$ beobachtet	$\frac{1}{3}\chi$ berechnet
Zirkon . .	0,00004430	0,00002330	0,00003040	0,00003030
Smaragd . .	— 0106	137	0057	0056
Kalkspat . .	2621	— 540	507	514
Quarz . .	781	1419	1206	1206
Wismut . .	1621	1206		

Die Beobachtung geschah beim Wismut außerdem in einer Richtung, die einen Winkel von $56^0\ 24'$ mit der Hauptachse bildete. Die Berechnung wurde nach oben entwickelter Formel

$$\varkappa = \mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \sin^2 \alpha_1$$

durchgeführt und ergab

Beobachtet 0,00001338
Berechnet 1334

Im folgenden sind einige weitere Beobachtungen mitgeteilt; der kubische Ausdehnungskoeffizient χ ist nicht beobachtet, sondern aus den linearen Ausdehnungen berechnet.

Kristall	μ_1 parallel der Achse	μ_2 senkrecht zur Achse	χ kub. Ausdehnungskoeffiz.
Rutil . . .	0,00000919	0,00000714	0,00002374
Kassiterit . .	392	321	1034
Spartalit . .	316	539	1394
Korund . .	619	533	1705
Eisenglanz . .	829	836	2501

Hier sind die Resultate zu erwähnen, welche FIZEAU[1] mit Jodsilber erhielt. Dasselbe wurde zunächst in geschmolzenem Zustande zwischen -10^0 und $+70^0$ untersucht und zeigte hier mit wachsender Temperatur keine Ausdehnung, sondern eine Zusammenziehung. Der lineare Ausdehnungskoeffizient bei 40^0 war:

$$\alpha_{40} = - 0,00000139 \quad .$$

Ferner ist die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur sehr bedeutend, indem mit wachsender Temperatur der absolute Wert des Ausdehnungskoeffizienten stark wächst. Würde diese Änderung des Ausdehnungskoeffizienten auch über die Temperaturgrenzen hinaus, die bei der Beobachtung

[1] FIZEAU, C. R. 64. 314 u. 771; POGG. Ann. 132. 292. 1867.

Digitized by Google

benutzt wurden, sich vorfinden, so würde, wie FIZEAU bemerkt, sich ergeben, daß das Jodsilber bei -60^0 ein Maximum des Volumens, also ein Minimum der Dichtigkeit besitzt.

Ferner untersuchte FIZEAU Kristalle von Jodsilber, die zum hexagonalen System gehören und fand in der Richtung der Achse den Ausdehnungskoeffizienten bei 40^0

$$\mu_1 = -0{,}000003966 \quad ,$$

und senkrecht zur Achse

$$\mu_2 = +0{,}000000647 \quad .$$

Hieraus ergibt sich der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient

$$\tfrac{1}{3}\chi = \tfrac{1}{3}(\mu_1 + 2\mu_2) = -0{,}000000891 \quad .$$

Da χ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten darstellt, so beweist das letzte Resultat, daß das Jodsilber mit wachsender Temperatur sein Volumen verkleinert.

Zur Vergleichung sind im folgenden die kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Chlorsilber und Bromsilber angegeben, welche beide positiv sind.

Chlorsilber $\chi = +0{,}000032938$
Bromsilber $\chi = \quad 34687$.

Es nimmt also das Jodsilber in bezug auf die thermische Ausdehnung eine Ausnahmestellung ein.

3. Das rhombische System. Dasselbe hat kristallographisch drei zueinander senkrechte, verschieden lange Achsen. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient wird nach dem früheren durch die Beobachtung der Ausdehnung in einer Richtung erhalten, die mit den drei Achsen den Winkel $54^0\ 44'$ bildet. Der so beobachtete Ausdehnungskoeffizient ist gleich dem dritten Teil der aus den drei Hauptausdehnungskoeffizienten gebildeten Summe.

Der erste Koeffizient μ_1 wurde in der Richtung der Achse gemessen, die mit der Mittellinie des scharfen Winkels der optischen Achsen zusammenfällt; der zweite Koeffizient μ_2 in der Richtung der Achse, die mit der Mittellinie des stumpfen Winkels der optischen Achsen zusammenfällt; der dritte Koeffizient μ_3 in der Richtung, die zu den beiden angegebenen senkrecht steht. Die Beobachtungen beziehen sich auf Arragonit und Topas.

Arragonit.

$\mu_1 = 0{,}00003460$
$\mu_2 = \quad 1719$
$\mu_3 = \quad 1016$

$\tfrac{1}{3}\chi$ { beobachtet = 0,00002081; berechnet 2065

Topas.

$\mu_1 = 0{,}00000592$
$\mu_2 = \quad 494$
$\mu_3 = \quad 414$

$\tfrac{1}{3}\chi$ { beobachtet = 0,0000497; berechnet 497

Wie man sieht, stimmen auch hier die beobachteten Werte mit den berechneten fast vollständig überein.

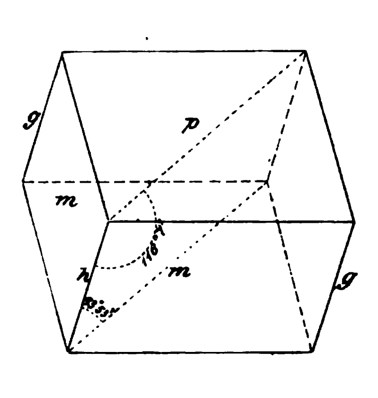
4. Das monokline System. Da bei diesem System die kristallographischen Achsen nicht zueinander senkrecht stehen, so fragte es sich zunächst, ob für dasselbe das gleiche Ausdehnungsgesetz wie für die übrigen Systeme gilt, ob sich also auch hier drei zueinander senkrechte Hauptausdehnungen finden lassen, die die Ausdehnung nach einer beliebigen Richtung zu berechnen gestatten. Die Figur 21 stellt die Grundform des Feldspates dar. Die Ebene ph ist die Symmetrieebene des Kristalls. Die zur Symmetrieebene senkrechte Achse ist eine Achse optischer Elastizität. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob dieselbe

Digitized by Google

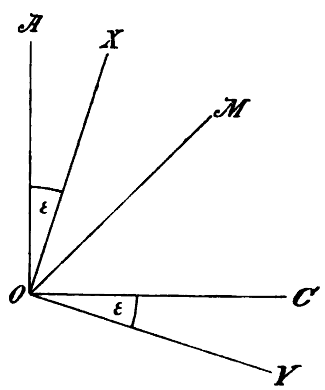
auch eine Hauptausdehnungsachse sei; ist dies der Fall, so liegen die beide anderen Achsen in der Symmetrieachse selbst. Zur Untersuchung benutzt FIZEAU einen Gipskristall, weil derselbe parallel der Symmetrieebene eine vollkommene Spaltbarkeit besitzt. Es wurde die Ausdehnung in zwei Richtungen beobachtet, die links und rechts von der Symmetrieebene lagen, gegen dieselbe leicht geneigt waren und mit der Achse der Symmetrieebene in einer Ebene lagen. Wenn die Achse der Symmetrieebene eine Hauptausdehnungsachse ist, so müssen die erwähnten beiden Richtungen die gleiche Ausdehnung zeigen, we auch die beiden anderen Ausdehnungsachsen in der Symmetrieebene liegen. FIZEAU fand nun in der Tat zwei fast genau gleiche Werte für die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Richtungen, nämlich

$$0{,}00001945 \quad \text{und} \quad 0{,}00001938 .$$

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, daß eine Ausdehnungsachse mit der Achse der Symmetrieebene zusammenfalle, bleibt noch die Bestimmung der beiden



Figur 21.



Figur 22.

anderen Achsen in der Symmetrieebene übrig. Zuerst versuchte FIZEAU, ob nicht eine Achse mit der optischen Mittellinie zusammenfalle. Die Beobachtungen ergaben indes, daß dies nicht der Fall sei und daß man deshalb keine weiteren Analogien von bekannten Erscheinungen zur Bestimmung der Achsenlage benutzen könne.

Beobachtet man die Ausdehnung nach drei bestimmten Richtungen in der Symmetrieebene, so läßt sich aus diesen Beobachtungen, wie FIZEAU gezeigt hat, sowohl die Lage der beiden Achsen, als auch die Größe der beiden Ausdehnungskoeffizienten bestimmen.

Die drei Richtungen OA, OM, OC mögen in der Symmetrieebene liegen, so zwar, daß OA senkrecht zu OC und der Winkel $MOA = MOC = 45^0$. Die Ausdehnungskoeffizienten nach diesen drei Richtungen seien bezw. mit A, M, C bezeichnet. Die Hauptausdehnungsachsen der Symmetrieebene seien OX und OY, die erstere bilde mit OA den Winkel ε; dann bildet die zweite mit OC den gleichen Winkel ε (Figur 22). Die Ausdehnungskoeffizienten nach den Richtungen OX und OY seien μ_1 und μ_2.

Infolge der allgemeinen Gleichung

$$\varkappa = \mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3$$

hat man zunächst

$$A = \mu_1 \cos^2 \varepsilon + \mu_2 \cos^2 (\tfrac{1}{2}\pi - \varepsilon) + \mu_3 \cos^2 (\tfrac{1}{2}\pi)$$

oder

$$A = \mu_1 \cos^2 \varepsilon + \mu_2 \sin^2 \varepsilon \quad . \tag{7}$$

Digitized by Google

Ebenso

$$C = \mu_1 \sin^2 \varepsilon + \mu_2 \cos^2 \varepsilon \quad . \tag{7a}$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$A + C = \mu_1 + \mu_2 \quad ,$$
$$A - C = (\mu_1 - \mu_2)(\cos^2 \varepsilon - \sin^2 \varepsilon) = (\mu_1 - \mu_2) \cos 2 \varepsilon \quad .$$

Ferner hat man für M

$$M = \mu_1 \cos^2(\tfrac{1}{4}\pi - \varepsilon) + \mu_2 \sin^2(\tfrac{1}{4}\pi - \varepsilon) = \tfrac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2) + \tfrac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2) \sin 2 \varepsilon \quad .$$

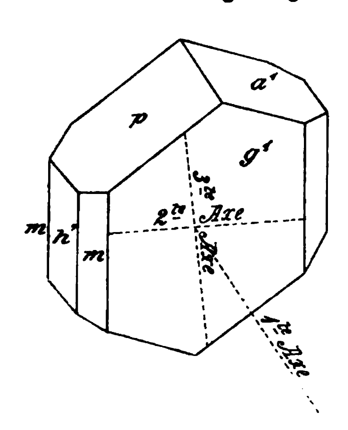
In Verbindung mit der vorhergehenden Gleichung erhält man

$$\operatorname{tang} 2 \varepsilon = \frac{2(A - M)}{C - A} - 1 \quad . \tag{8}$$

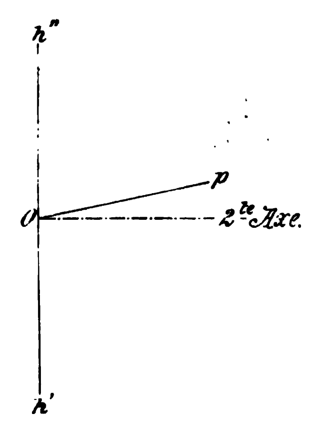
Nachdem hierdurch die Lage der Achsen OX und OY bestimmt ist, findet man für die Ausdehnungskoeffizienten

$$\mu_1 = \tfrac{1}{2}\left(A + C + \frac{A - C}{\cos 2 \varepsilon}\right) \quad , \tag{9}$$
$$\mu_2 = A + C - \mu_1 \quad .$$

Um nach der angegebenen Methode die Bestimmung zu erhalten, wurde aus einem Feldspat ein Würfel so geschnitten, daß eine Ebene mit der Symmetrieebene zusammenfiel und eine andere mit einer zu dieser senkrechten natürlichen Kristallfläche. In der Figur 23 ist g' die Symmetrieebene und h' jene Ebene,



Figur 23.



Figur 24.

mit der die zweite Würfelfläche zusammenfällt. Der Ausdehnungskoeffizient senkrecht zu g', also nach der ersten Hauptachse, werde mit B bezeichnet, der Ausdehnungskoeffizient senkrecht zu h' mit A, und derjenige senkrecht zu den beiden übrigen mit C. Die Richtung für den Ausdehnungskoeffizienten M ist hierdurch bestimmt. Die von FIZEAU erhaltenen Werte waren

$$A = 0{,}0000187400 \quad ; \qquad B = -0{,}0000020039 \quad ;$$
$$C = -0{,}0000011467 \quad ; \qquad M = 0{,}0000113924 \quad .$$

Berechnet man aus diesen Werten nach Gleichung (8) ε, so erhält man

$$\varepsilon = -7^0\, 19' \quad .$$

Digitized by Google

Die Neigung der einen Achse gegen die Fläche h' ist also nur klein; wie man aus der Figur sieht, ist die dritte Achse der Fläche h' nahezu parallel gerichtet.

Die Gleichungen (9) ergeben die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Achsen in der Symmetrieebene, sodaß man folgende drei Hauptausdehnungskoeffizienten erhält:

$$B = -\,0{,}0000020039 \quad \text{erste Achse.}$$
$$\mu_2 = \quad 0{,}0000190700 \quad \text{zweite} \;\;,,$$
$$\mu_1 = -\,0{,}0000014800 \quad \text{dritte} \;\;,,$$

Die Werte zeigen, daß nur nach einer Achse, der zweiten, bei der Erwärmung eine Ausdehnung stattfindet, daß dagegen in der Richtung der beiden anderen Achsen eine Zusammenziehung stattfindet. Bezieht man die zweite Achse auf die Fläche p, welche mit h' den Winkel $116^0\ 7'$ bildet, so findet man, daß diese Achse mit p den Winkel von

$$90^0 - 7^0\,19' - 63^0\,58' = 18^0\,48'$$

bildet. In der Figur 24 ist die Lage der zweiten Achse dargestellt; dieselbe liegt also innerhalb des stumpfen Winkels $p\,o\,h' = 116^0\ 7'$ und bildet mit p den Winkel $18^0\ 48'$.

Ebenso wie der Feldspat verhalten sich der Epidot und der Augit; auch hier liegt die zweite Achse innerhalb des stumpfen Winkels $p\,o\,h'$. Beim Azurit und Gips liegt hingegen die zweite Achse innerhalb des spitzen Winkels $p\,o\,h''$; dabei ist hier der Winkel der zweiten Achse mit p durch ein negatives Vorzeichen bezeichnet. Die von FIZEAU erhaltenen Resultate waren:

Ausdehnungskoeffizienten	Epidot	Augit
der ersten Achse	0,0000091326	0,000013856
der zweiten Achse	33400	2730
der dritten Achse	108600	7910
Winkel der zweiten Achse mit p .	$34^0\ 8'$	$53^0\ 37'$
Winkel $p\,o\,h'$ des Kristalls . . .	$115^0\ 27'$	$106^0\ 1'$

Ausdehnungskoeffizienten	Azurit von Chessy	Gips von Montmatre
der ersten Achse	0,000012589	0,000041634
der zweiten Achse	20810	1570
der dritten Achse	− 00980	29330
Winkel der zweiten Achse mit p .	$-29^0\ 3'$	$-15^0\ 2'$
Winkel $p\,o\,h'$ des Kristalls . . .	$92^0\ 21'$	$113^0\ 46'$

Digitized by Google

Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Von A. Winkelmann.

I. Methoden.

Da die Flüssigkeiten keine selbständige Gestalt haben, kann nur die Volumenausdehnung bestimmt werden. Der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeiten ist daher immer der kubische.

Die Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung sind zweierlei Art. Erstens wird die scheinbare Ausdehnung in Gefäßen beobachtet, deren kubischer Ausdehnungskoeffizient bekannt ist, und daraus die wahre Ausdehnung berechnet. Zweitens wird die Ausdehnung unabhängig von der Ausdehnung der Gefäße ermittelt, indem man den Satz zu Hilfe nimmt, daß in kommunizierenden Röhren zwei Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten verhalten.

Nach der ersten Methode sind besonders von H. Kopp[1] zahlreiche Beobachtungen durchgeführt; die von demselben angewandten Apparate werden Dilatometer genannt. Diese bestehen aus einer kalibrierten Glasröhre, an welche ein kugelförmiges Gefäß angeschmolzen ist. Das Volumen des Gefäßes bis zur Teilung und das Volumen der Röhre ist zunächst zu bestimmen.

Es sei das Volumen des Gefäßes bis zur Teilung bei 0^0 gleich Φ_0,
„ „ „ „ zwischen zwei Teilstrichen „ „ „ φ_0,
„ „ der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases gleich $\varkappa$.

Bei 0^0 stehe die Flüssigkeit bis zum Teilstrich n_0,
„ t^0 „ „ „ „ „ „ n_t,

dann ist das wahre Volumen der Flüssigkeit

$$\text{bei } 0^0 \quad V_0 = \Phi_0 + n_0 \cdot \varphi_0 \quad ,$$
$$\text{„ } t^0 \quad V_t = (\Phi_0 + n_t \cdot \varphi_0)(1 + \varkappa \cdot t) \quad .$$

Daher ist die Volumvergrößerung der Flüssigkeit

$$V_t - V_0 = (n_t - n_0)\varphi_0 + (\Phi_0 + n_t \cdot \varphi_0)\varkappa \cdot t \quad .$$

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit zwischen 0^0 und t^0 ist

$$\beta_0, t = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot t}$$

und kann nach den obigen Werten berechnet werden.

Ist für verschiedene Temperaturen das Volumen der Flüssigkeit bestimmt, so kann dasselbe als Funktion der Temperatur durch eine Gleichung von der Form

$$V_t = 1 + a t + b t^2 + c t^3$$

dargestellt werden, wenn man das Volumen bei 0^0 gleich 1 setzt. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient bei t^0 wird dann

$$\beta_0, t = a + b t + c t^2$$

und der wahre Ausdehnungskoeffizient bei t^0 wird

$$\alpha_t = a + 2 b t + 3 c t^2 \quad .$$

[1] H. Kopp, Lieb. Ann. 94. 257. 1855.

Digitized by Google

Während bei Benutzung des Dilatometers das Gewicht der Flüssigkeit, deren Ausdehnung untersucht wird, konstant bleibt und die scheinbare Ausdehnung direkt abgelesen wird, wird bei Verwendung von Gewichtsthermometern oder Pyknometern bei jeder Temperaturbestimmung ein Teil der Flüssigkeit entfernt und die scheinbare Ausdehnung durch eine jedesmalige Wägung bestimmt.

Enthält bei 0^0 das Pyknometer P_0 g Flüssigkeit, bei t^0 aber P_t g, so ist

$$P_0 = \Phi_0 \cdot s_0 \quad ; \qquad P_t = \Phi_t \cdot s_t \quad ,$$

wenn Φ_0 bezw. Φ_t das Volumen des Pyknometers bei 0^0 bezw. t^0 bezeichnet und s_0 bezw. s_t das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0^0 bezw. t^0 darstellt. Ist das Volumen der gesamten Flüssigkeit bei 0^0 gleich V_0, bei t^0 gleich V_t, so ist

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{s_0}{s_t}$$

und daher

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{P_0}{P_t} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = \frac{P_0}{P_t}(1 + \varkappa t) \quad ,$$

wenn $\varkappa$ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßes bezeichnet.

Die zweite Art der Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten ist, wie erwähnt, unabhängig von der Ausdehnung des Gefäßes. Wird in einem System kommunizierender Röhren die eine auf der konstanten Temperatur 0^0 gehalten, die andere der Temperatur t ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit in beiden Röhren eine verschiedene Höhe haben, nämlich h_0 und h_t. Es ist dabei, wenn s_0 und s_t das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnet

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{s_0}{s_t} = \frac{V_t}{V_0} \quad .$$

Das Volumverhältnis ist also direkt gleich dem Höhenverhältnis. Aus dem letzteren ergibt sich dann in der angegebenen Weise der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit.

II. Ausdehnung des Quecksilbers.

Da die genaue Kenntnis der Ausdehnung des Quecksilbers wegen vielfacher Anwendungen von großer Bedeutung ist, hat man diese Ausdehnung häufig untersucht. Die älteren Versuche mit Gefäßen ausgeführt, lieferten wenig übereinstimmende Resultate; so erhielt FAHRENHEIT für des Volumen bei 100^0 1,0161, während LAVOISIER und LA PLACE 1,0175 fanden, das Volumen bei 0^0 gleich 1 gesetzt. Genauere Versuche wurden von DULONG und PETIT[1] angestellt und zwar nach der Methode mit kommunizierenden Röhren, um sich von der Ausdehnung des Glases unabhängig zu machen. Da diese Versuche indes noch Fehlerquellen enthielten, die REGNAULT bei seinen nach dem gleichen Prinzip angestellten Versuchen vermied, möge die nähere Darstellung unterbleiben und nur das Hauptresultat angegeben werden.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers nach DULONG und PETIT

zwischen 0 und 100^0 ist $= \beta_{0,100} = 0{,}0001802$
„ 0 „ 200^0 ist $= \beta_{0,200} =$ 1843
„ 0 „ 300^0 ist $= \beta_{0,300} =$ 1887 ,

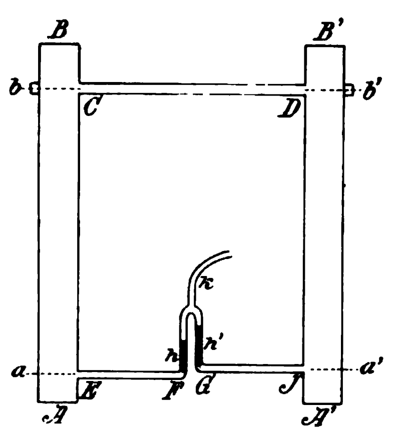
wenn die Temperaturen mit dem Luftthermometer gemessen werden.

---

[1] DULONG u. PETIT, Ann. Chim. Phys. 7. 127. 1818.

Digitized by Google

Die erste von REGNAULT benutzte Versuchsanordnung ist in Figur 25 schematisch abgebildet. Die warme Quecksilbersäule AB ist durch ein horizontales Rohr CD mit der kalten Säule $A'B'$ oben verbunden. An dem unteren Teile der Röhre AB befindet sich das horizontale Rohr EF, ebenso GJ an $A'B'$. Von den Enden F und G gehen zwei vertikale Glasröhren aus, die oben sich vereinigen zur Röhre K. Das Quecksilber im Apparat wird durch einen Druck im Gleichgewicht gehalten, welcher durch die komprimierte Luft eines Behälters, der mit K in Verbindung steht, erzeugt wird und auf die Quecksilbersäule h und h' lastet. Die Röhre AB war von einem Ölbade umgeben; das Öl wurde durch eine Rührvorrichtung bewegt, um überall die gleiche Temperatur zu erzielen. Letztere wurde durch ein Luftthermometer mit langem Gefäß gemessen. Die Säulen h und h' wurden durch fließendes Wasser auf gleicher Temperatur gehalten, sodaß der Einfluß der Kapillarität in beiden der gleiche war. Die Röhre $A'B'$ war zu lang, um derselben durch Eis die Temperatur 0^0 zu geben; es wurde deshalb fließendes Wasser konstanter Temperatur angewandt.



Figur 25.

Aus den Höhenmessungen ergibt sich leicht die Gleichung, die die Gleichgewichtsbedingung ausdrückt.

Ist die Temperatur von AB gleich T,
„ „ „ $A'B'$ „ ϑ,
„ „ „ h und h' gleich t,
ist die Höhe ab gleich H,
„ „ $a'b'$ „ H',
ist die Dichtigkeit des Quecksilbers bei T^0 gleich D_T,
„ „ „ „ „ ϑ^0 „ D_ϑ,
„ „ „ „ „ t^0 „ D_t,

so hat man

$$H \cdot D_T - h \cdot D_t = H' D_\vartheta - h' D_t \quad . \tag{1}$$

Bezeichnet man den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0^0 und T^0 mit $\beta_{0,T}$, so ist

$$D_T = \frac{D_0}{1 + \beta_{0,T} \cdot T} \quad .$$

Daher wird

$$\frac{H \cdot D_0}{1 + \beta_{0,T} \cdot T} - \frac{h \cdot D_0}{1 + \beta_{0,t} \cdot t} = \frac{H' D_0}{1 + \beta_{0,\vartheta} \cdot \vartheta} - \frac{h' \cdot D_0}{1 + \beta_{0,t} \cdot t} \quad . \tag{2}$$

Hieraus folgt

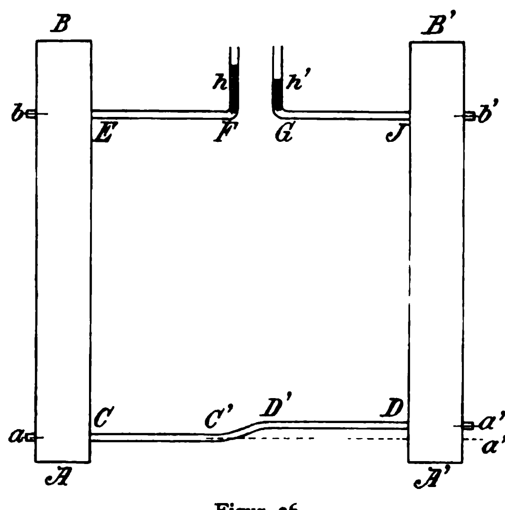
$$1 + T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H}{H' \dfrac{1}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - (h' - h) \dfrac{1}{1 + t\beta_{0,t}}} \quad . \tag{3}$$

Statt dieses Wertes berechnete REGNAULT den Wert $T \cdot \beta_{0,T}$

Digitized by Google

$$(3a)\qquad T\cdot\beta_{0,T} = \frac{H - \frac{H'}{1+\vartheta\cdot\beta_{0,\vartheta}} + [h' - h(1+T\cdot\beta_{0,T})]\frac{1}{1+t\cdot\beta_{0,t}}}{\frac{H'}{1+\vartheta\cdot\beta_{0,\vartheta}} - \frac{h'}{1+t\cdot\beta_{0,t}}},$$

in welchen auf der rechten Seite die Koeffizienten $\beta_{0,\vartheta}$; $\beta_{0,t}$ und $\beta_{0,T}$ eingehen. Um die Berechnung auszuführen, wandte Regnault die Methode der sukzessiven Approximationen an, d. h. er setzte zunächst für die zuletzt genannten Größen Werte ein, welche von Dulong und Petit erhalten waren und gewann so für eine Reihe von Temperaturen T_1, T_2, T_3 ... nach Gleichung (3a) die mittleren Ausdehnungskoeffizienten β_{0,T_1}; β_{0,T_2}.. Die so erhaltenen Werte benutzte Regnault, um auf der rechten Seite der Gleichung (3a) die früheren Werte durch genauere zu ersetzen und führte dann die Berechnung von neuem durch.



Figur 26.

Die zweite von Regnault benutzte Methode unterschied sich von der eben besprochenen nur dadurch, daß das Verbindungsrohr der Quecksilbersäulen an dem unteren Teile (wie auch bei Dulong und Petit) angebracht war und die Ablesung oben ausgeführt wurde. Die Figur 26 gibt das Schema des Apparates. Die Röhren EF und JG sind horizontal; die untere Röhre CC', $D'D$ besteht aus drei Teilen, von denen der mittlere $C'D'$ genügend biegsam ist, um der Ausdehnung der eisernen Röhre AB nachzugeben. Verlängert man die Achsen der horizontalen Röhre CC' bis a'', so möge der Abstand $a'a''$ mit h'' bezeichnet werden. Behält man im übrigen die früher gebrauchten Bezeichnungen bei, so erhält man aus der Gleichheit der Drucke, welche beiderseits von den Quecksilbersäulen auf die horizontale Schicht aa'' ausgeübt werden, folgende Gleichung

$$H\cdot D_T + h\cdot D_t = H'D_\vartheta + h'D_t + h''D_t \quad .$$

Es ist bei dieser Gleichung vorausgesetzt, daß der Teil $C'D'$ auch die Temperatur t habe, wie es wirklich der Fall war. Führt man die Ausdehnungskoeffizienten ein, so erhält man

$$(4)\qquad 1 + T\cdot\beta_{0,T} = \frac{H}{\frac{H'}{1+\vartheta\cdot\beta_{0,\vartheta}} - \frac{h-h'-h''}{1+t\cdot\beta_{0,t}}} \quad .$$

Die zweite Versuchsreihe hat Regnault nach der Gleichung (4) berechnet.

Die Beobachtungen erstrecken sich bis zur Temperatur 299,19°. Regnault stellte die Beobachtungen zunächst graphisch dar und wählte dann zwei Werte, um aus diesen die Konstanten der Formel

$$\beta_{0,T}\cdot T = a\cdot T + b\cdot T^2$$

zu berechnen. Die beiden Werte waren

$$\beta_{0,150}\cdot 150 = 0{,}027419 \quad ; \qquad \beta_{0,300}\cdot 300 = 0{,}055973 \quad .$$

Digitized by Google

Damit wird

$$a = 0{,}00017905 \quad ; \quad b = 0{,}0000000252 \quad .$$

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen Null und T wird

$$\beta_{0,T} = a + b \cdot T \quad .$$

Der wahre Ausdehnungskoeffizient bei der Temperatur T ist daher

$$\alpha_{0,T} = a + 2\,b \cdot T \quad .$$

Es mögen zunächst nur drei Werte, die nach der Formel berechnet sind, angegeben werden.

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers nach

	REGNAULT	DULONG u. PETIT
$\beta_{0,100}$	0,0001815	0,0001802
$\beta_{0,200}$	1840	1843
$\beta_{0,300}$	1866	1887

Nach REGNAULT wächst der Ausdehnungskoeffizient langsamer mit der Temperatur als nach DULONG und PETIT.

Gegen die Bestimmung der REGNAULTschen Ausdehnungskoeffizienten hat J. BOSSCHA[1] drei Einwände erhoben, von denen zwei als richtig anerkannt werden müssen.

Der erste Einwand bezieht sich auf die Art der Berechnung, die REGNAULT bei Ableitung seiner Formel angewandt hat. Die Formel ist, wie schon erwähnt, durch die zwei mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{0,150}$ mit $\beta_{0,300}$ berechnet. Da auf die Größe dieser Werte nur jene Beobachtungen eingewirkt haben, die in der Nähe von 150^0 und 300^0 gemacht sind, so ist die Bemerkung BOSSCHAS berechtigt, daß die Formel nicht die sämtlichen Versuche gleichmäßig berücksichtigt. Ferner hat REGNAULT aus seinen Beobachtungen Größen abgeleitet, die nicht als das direkte Resultat der Beobachtungen angesehen werden können. Da die eine Quecksilbersäule nicht die Temperatur 0^0, sondern die Temperatur ϑ^0 hat, so liefern die Versuche auch nicht den Ausdehnungskoeffizienten von 0^0 bis T, der von REGNAULT direkt berechnet wurde. Das unmittelbare Resultat der Versuche ist vielmehr das Verhältnis des Dichtigkeiten des Quecksilbers bei T^0 und ϑ^0; dieses Verhältnis ist

$$\frac{1 + T \cdot \beta_{0,T}}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} = A \quad .$$

Man erhält aus Gleichung (3) für die erste Versuchsmethode

$$\frac{1 + T \cdot \beta_{0,T}}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} = \frac{H}{H' - (h' - h)\dfrac{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}}$$

und aus Gleichung (4) für die zweite Versuchsmethode

$$\frac{1 + T \cdot \beta_{0,T}}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} = \frac{H}{H' - (h - h' - h'')\dfrac{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}} \quad .$$

Die beiden Ausdrücke unterscheiden sich wesentlich von den früheren dadurch, daß die Unsicherheit in den Werten

$$(1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}) \quad \text{und} \quad (1 + t \cdot \beta_{0,t})$$

[1] J. BOSSCHA, POGG. Ann. Ergänzungsbd. **5**. 276. 1871; vgl. auch A. WÜLLNER, POGG. Ann. **153**. 440. 1874.

Digitized by Google

einen viel geringeren Einfluß auf die gesuchte Größe ausübt als früher. Während nämlich früher eine Quecksilbersäule von der Höhe $H = 1500$ mm durch den Koeffizienten $\beta_{0,\vartheta}$ zu reduzieren war, ist jetzt nur mehr eine solche von etwa 70 mm durch denselben zu reduzieren. Da die Differenz $(t - \vartheta)$ nicht größer als 8^0 ist, so kann man $\beta_{0,\vartheta} = \beta_{0,t}$ setzen und hierfür den DULONG-PETITschen Wert einführen.

Setzt man den mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers

$$\beta_{0,T} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad , \tag{5}$$

so ist die aus dem Versuch sich ergebende Größe A

$$A = \frac{1 + a \cdot T + b \cdot T^2 + c T^3}{1 + a \vartheta + b \cdot \vartheta^2 + c \vartheta^3}$$

und daher

$$A - 1 = a(T - A \cdot \vartheta) + b(T^2 - A \cdot \vartheta^2) + c(T^3 - A \cdot \vartheta^3) \quad .$$

Die Koeffizienten a, b, c lassen sich unter Berücksichtigung der sämtlichen Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate ableiten.

Der zweite Einwand BOSSCHAS bezieht sich auf die Höhenmessung der kalten und warmen Quecksilbersäule. REGNAULT hat als Enden der zu messenden Höhe die Achsen der horizontalen Röhren angesehen; an der so bestimmten Höhe hat dann REGNAULT eine Korrektion angebracht, indem er voraussetzte, daß die Endpunkte der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen in der Ebene liegen, welche durch die untere Kante des horizontalen Verbindungskanals gelegt ist. BOSSCHA weist nach, daß die Achsen in der Tat als die Enden der Säule zu betrachten sind und daß deshalb die Korrektion REGNAULTS fortzulassen ist.

Der letzte Einwand BOSSCHAS betrifft die Temperaturbestimmung durch Quecksilberthermometer. Die Auffassung BOSSCHAS, daß die Angaben des Quecksilberthermometers von REGNAULT nicht auf das Luftthermometer reduziert seien, ist unrichtig und somit dieser Einwand hinfällig.[1]

BOSSCHA hat zur Berechnung der REGNAULTschen Versuche nicht eine Gleichung der gewöhnlichen Form (wie Gleichung 5) angewandt, sondern auf Grund der Hypothese, daß die Volumzunahme dV für den Temperaturzuwachs von t auf $(t + dt)$ dem Volumen V_t proportional sei, die Gleichung

$$dV_t = a \cdot V_t \cdot dt$$

aufgestellt, wo a eine Konstante bezeichnet.

Hieraus folgt

$$V_t = V_0 e^{at} \quad , \tag{6}$$

wenn V_0 das Volumen bei 0^0 bezeichnet.

Hiernach wird der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen Null und T^0

$$\beta_{0,T} = \frac{V_T - V_0}{V_0 \cdot T} = (e^{aT} - 1)\frac{1}{T} \quad . \tag{7}$$

Der wahre Ausdehnungskoeffizient bei T^0 ergibt sich aus

$$\int_0^T \alpha_T \cdot dT = \beta_{0,T} \cdot T \quad ,$$

daher

$$\alpha_T = a \cdot e^{aT} \quad .$$

[1] Vgl. A. WÜLLNER, l. c.

Digitized by Google

Die Gleichung (7) von BOSSCHA kann keine weitere Bedeutung als die einer empirischen Formel beanspruchen; sie ist zur Rechnung sehr bequem, da sie nur eine Konstante enthält. BOSSCHA hat gezeigt, daß die Formel den Versuchsresultaten REGNAULTS bis zur Temperatur 257° gut entspricht und genauer als die Formel REGNAULTS dieselben darstellt. Nach BOSSCHA ist $a = 0{,}0018077$ zu setzen. Es ist bei diesem Werte aber an den Temperaturen T und ϑ die früher erwähnte nicht berechtigte Korrektion angebracht. Berücksichtigt man diese Korrektion der Temperaturen nicht, so erhält man den Wert

$$a = 0{,}00018092 \quad .$$

WÜLLNER[1] hat nach der Formel

$$\beta_{0,T} = a + bT + cT^2$$

den mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers aus den Beobachtungen REGNAULTS mittels der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet und für die Konstanten gefunden:

$$a = 0{,}0_3181163 \quad | \quad \log a = 0{,}2580814 - 4$$
$$b = 0{,}0_7 11554 \quad | \quad \log b = 0{,}0627391 - 8$$
$$c = 0{,}0_{10}21187 \quad | \quad \log c = 0{,}3260852 - 11$$

Bei dieser Berechnung sind die Bemerkungen BOSSCHAS berücksichtigt, dagegen ist an den Temperaturen nicht die von BOSSCHA verlangte Korrektion aus dem früher erwähnten Grunde angebracht.

Nach den Berechnungen von LEVY[2] ergeben sich für die Konstanten aus den Beobachtungen REGNAULTS folgende Werte

$$a = 0{,}0_3 18129 \quad ; \quad b = 0{,}0_8 32408 \quad ; \quad c = 0{,}0_{10}45923 \quad .$$

Endlich hat BROCH[3] die REGNAULTschen Beobachtungen nach einer eingehenden Diskussion, auf die wir noch zurückkommen, neu berechnet und als Endresultat folgende Werte für die obigen Konstanten gefunden[4]:

$$a = 0{,}0_3 181792 \quad ; \quad b = 0{,}0_9 175 \quad ; \quad c = 0{,}0_{10}35116 \quad .$$

Nach den verschiedenen Autoren ergeben sich folgende Volumina des Quecksilbers, die sämtlich aus REGNAULTS Beobachtungen berechnet sind.

bei	REGNAULT	BOSSCHA	WÜLLNER	LEVY	BROCH (1)	BROCH (2)	BROCH (3)
0°	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
100	1,018153	1,018241	1,018253	1,018207	1,018263	1,018217	1,018216
200	1,036811	1,036846	1,036864	1,036755	1,036846	1,036650	1,036646
300	1,055973	1,055779	1,055961	1,055919	1,055978	1,055506	1,055501

Die Vergleichung der vorstehenden Werte zeigt, daß bei 100° der REGNAULTsche Wert zu klein ist. Die Werte von WÜLLNER stimmen nahe überein mit den Werten (1) von BROCH. Die Werte (1) sind von BROCH berechnet, ohne weitere Korrektionen[5] an REGNAULTS Beobachtungen anzubringen. Dagegen sind die Werte (2) von BROCH ganz beträchtlich kleiner als die Werte (1). BROCH hat bei den Werten (2) eine Korrektion angebracht, um der Wärmeleitung Rechnung zu tragen, welche in dem Verbindungsrohr zwischen der warmen und kalten

[1] A. WÜLLNER, POGG. Ann. **153**. 440. 1874. — [2] LEOP. LEVY, Inaug.-Dissert. Halle 1881. — [3] O. J. BROCH, Travaux et Mémoires du bureau international des poids et mesures II. 1883. — [4] Die angegebenen Koeffizienten liefern in der folgenden Tabelle die Werte unter BROCH (2). Die Werte von BROCH (1) sind durch die Koeffizienten $a = 0{,}0_3181798$; $b = 0{,}0_8 4494$; $c = 0{,}0_{10}38324$ bestimmt. — [5] Mit Ausnahme einer kleinen Korrektion wegen der Höhenmessung.

Digitized by Google

Quecksilbersäule stattfindet. Diese Korrektion ist mit einer nicht unbedeutenden Unsicherheit behaftet, sodaß hierdurch besonders die Werte oberhalb 100^0 unsicher wurden.

BROCH hat schließlich an den Werten (2) noch eine kleine Korrektion angebracht, die sich auf die Temperaturmessung von 100 bezieht. REGNAULT hat die Temperatur der siedenden Wasserdämpfe unter dem Drucke von 760 mm Quecksilber in seinem Laboratorium gleich 100^0 gesetzt. Dieses Laboratorium liegt auf 60 m Meereshöhe unter $48^0 50' 14''$ Breite. Definiert man die Temperatur 100^0 als diejenige, welche die Wasserdämpfe bei 760 mm Druck bei der Meereshöhe Null unter 45^0 Breite haben, so ist die hiernach bestimmte Temperatur τ

$$\tau = 1{,}000093176\, t \quad ,$$

wenn t die nach REGNAULTs Definition bestimmte Temperatur bezeichnet. Die Werte (3) bei BROCH enthalten auch diese Korrektion; diese Werte zeigen nur sehr kleine Unterschiede gegenüber (2).

Im folgenden ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient von 0^0 bis t^0 nach WÜLLNER und BROCH für eine Reihe von Temperaturen mitgeteilt.

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient $\beta_{0,t}$ des Quecksilbers von Null bis t^0.

Temperatur t	$\beta_{0,t}$		Temperatur t	$\beta_{0,t}$	
	WÜLLNER	BROCH (3)		WÜLLNER	BROCH (3)
0^0	0,00000000	0,00000000	80^0	0,00018226	0,00018203
10	0,00018131	0,00018180	100	18253	18216
20	18140	18181	200	18432	18323
40	18166	18186	300	18653	18500
60	18194	18193			

Wie schon früher mitgeteilt wurde[1], ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers von M. THIESEN, K. SCHEEL und L. SELL[2] nach der dilatometrischen Methode ermittelt, nachdem vorher die Ausdehnung der entsprechenden Gläser genau festgestellt war. Als mittleren Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers zwischen Null und 100^0 wurde gefunden

$$\beta_{0,100} = 18245 \cdot 10^{-8} \quad .$$

Dieser Wert ist wohl der genaueste aller bisherigen Bestimmungen; die oben von BOSSCHA und WÜLLNER berechneten Werte kommen ihm am nächsten.

Fast gleichzeitig mit REGNAULT wurden von MILITZER[3] Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers angestellt; dieselben stellen eine sehr vorteilhafte Methode dar und mögen daher hier Erwähnung finden. Es wurden zwei Heberbarometer benutzt, deren offener Schenkel noch um 200 mm länger war, als der geschlossene. Jedes Barometer stand so tief in einem Kasten, daß nur die offenen Schenkel hervorragten. Die Temperatur der beiden Kasten wurde geändert und in jedem Falle die Höhe der beiden Barometer gemessen. Diese Methode ist von manchen Mängeln, die der REGNAULTschen Methode anhaften, frei. Die Versuche MILITZERS erstrecken sich auf das Temperaturintervall von $1{,}5$—22^0; der gefundene Wert 0,00001740 ist viel zu klein, wahrscheinlich infolge nicht genauer Temperaturmessung.

III. Ausdehnung des Wassers.

1. Dichtigkeitsmaximum. Das Wasser besitzt die eigentümliche Eigenschaft, bei einer bestimmten Temperatur (nahe 4^0) ein Maximum seiner Dichtig-

[1] Vgl. Artikel „Thermometrie" p. 34. — [2] M. THIESEN, K. SCHEEL u. L. SELL, Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt **213**. 73. 1895. — [3] H. MILITZER, POGG. Ann. **80**. 55. 1851.

Digitized by Google

keit zu haben. Von diesem Punkte dehnt es sich sowohl bei abnehmender als auch bei wachsender Temperatur aus.

Die einfachste wenn auch nicht genaueste Methode zur direkten Bestimmung des Dichtigkeitsmaximums, die vielfach angewandt ist, besteht darin, daß man in ein thermometerartiges Gefäß Wasser einfüllt, dasselbe langsam abkühlt und beobachtet, bei welcher Temperatur das Wasser in der Röhre seinen niedrigsten Stand erreicht. Da aber bei der Abkühlung des Apparates das Volumen des Gefässes fortwährend abnimmt, so wird unmittelbar vor der Erreichung des Dichtigkeitsmaximums das Wasser in der Röhre trotz der weiteren Volumveränderung des Wassers nicht mehr sinken, weil die Zusammenziehung des Wassers durch jene des Glases verdeckt wird. Dieser Umstand ist deshalb von großer Bedeutung, weil der Ausdehnungskoeffizient des Wassers in der Nähe von 4^0 nur etwa $^1/_3$ von dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases ist.

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Maximums der Dichtigkeit wurde zuerst von RUMFORD[1], später von TRALLES[2], HALLSTRÖM[3] und DESPRETZ[4] angewandt. Dieselbe besteht in der Beobachtung zweier Thermometer, welche vertikal übereinander in einem Kasten so aufgestellt sind, daß das eine in der Nähe des Bodens, das andere in der Nähe der Oberfläche des den Kasten füllenden Wassers sich befindet. Wird dieser Kasten, der eine etwas höhere Temperatur als 4^0 hat, in eine Umgebung gebracht, deren Temperatur niedriger als 4^0 ist, so werden beide Thermometer nicht gleichmäßig sinken. Da das leichtere Wasser nach oben steigt, so wird das obere Thermometer so lange eine höhere Temperatur als das andere Thermometer zeigen, als das wärmere Wasser das leichtere ist. Ist die Abkühlung so weit vorgeschritten, daß das kältere Wasser das leichtere wird, so wird das obere Thermometer eine niedrigere Temperatur als das andere ergeben. Die Beobachtung besteht also darin, zu konstatieren, bei welcher Temperatur die Temperaturdifferenz der beiden Thermometer Null wird. Das Resultat dieser Beobachtungen ist, daß das Maximum der Dichtigkeit nahe bei 4^0 liegt.

Besonders DESPRETZ machte eine sehr genaue Versuchsreihe, indem er in ein Gefäß vier Thermometer seitlich einführte und für alle Thermometer die Beobachtungen machte. Aus der Vergleichung des Ganges der Thermometer, die durch Kurven dargestellt werden, läßt sich mit großer Genauigkeit das Maximum der Dichtigkeit ableiten. DESPRETZ fand dasselbe bei $3{,}974^0$. EXNER[5] hat die Versuche DESPRETZs wiederholt, dabei aber die Temperaturmessung durch Thermoelemente vorgenommen; er fand das Dichtigkeitsmaximum des Wassers bei $3{,}945^0$. — Andere Beobachtungen zeigen größere Differenzen:

Beobachter	Temperatur	Beobachter	Temperatur	Beobachter	Temperatur
HALLSTRÖM[6]	4,108	KOPP[7]	4,08	SCHEEL[10]	3,960
DESPRETZ[6]	3,974	ROSETTI[8]	4,07	KREITLING[11]	3,973
RUDBERG[6]	4,020	EXNER[5]	3,945	COPPET[12]	3,982
MUNKE[6]	3,934	WEBER[9]	4,10		

[1] RUMFORD, GILB. Ann. **20**. 369. 1805. — [2] J. G. TRALLES, ibid. **27**. 263. 1807. — [3] G. G. HALLSTRÖM, POGG. Ann. **9**. 530. 1827. — [4] C. DESPRETZ, Ann. Chim. Phys. **62**. 5. 1836; **68**. 296. 1838. — [5] F. EXNER, Sitzb. d. Wien. Akad. d. Wiss. (2) **73**. 1873. — [6] Repertorium der Physik von DOVE **1**. 146. — [7] H. KOPP, POGG. Ann. **72**. 1. 223. 1847. Der obige Wert ist aus KOPPs Formel für die Ausdehnung des Wassers abgeleitet. — [8] F. ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. **5**. 260. 1871. — [9] R. H. WEBER, Bericht der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere p. 1; Beibl. **2**. 696. 1878. Der Verfasser wandte drei verschiedene Methoden an und erhielt 4,09, 4,14, 4,08. Das Mittel dieser Werte ist 4,10. — [10] K. SCHEEL, WIED. Ann. **47**. 440. 1892. SCHEEL beobachtete die Ausdehnung des Wassers von Null bis 33^0 nach der dilatometrischen Methode, stellte dieselbe durch eine Formel dar und ermittelte aus dieser die Temperatur für das Minimalvolumen. — [11] W. KREITLING, Dissert. Erlangen 1892. — [12] L. DE COPPET, Ann. Chim. Phys. (7) **3**. 246. 1894; Beibl. **19**. 153. 1895. COPPET benutzte die DEPRETZ-EXNERsche Methode, indem er sowohl bei der Erwärmung als auch bei der Abkühlung den Gang der Thermometer beobachtete; es zeigte sich

Digitized by Google

Das Mittel der drei letzten Werte, das der Wahrheit am nächsten kommen dürfte, ist 3,972.

VAN DER WAALS[1] hat die Frage erörtert, welchen Einfluß der Druck auf die Temperatur, bei der das Wasser ein Dichtigkeitsmaximum zeigt, ausübt. Bei dem Druck von einer Atmosphäre sei die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums gleich 4,08°. Nach den Versuchen von GRASSI ist der Kompressibilitätskoeffizient des Wassers bei 3,5° größer als bei 4,08. Komprimiert man daher Wasser von 4,08°, und von 3,5°, so ist bei gleicher Drucksteigerung die Volumabnahme bei 3,5° größer als bei 4,08. Es wird deshalb für einen bestimmten Druck bei 3,5 und bei 4,08° das Wasser ein gleiches Volumen erhalten; wenn aber der Druck noch weiter steigt, wird das Volumen bei 3,5° kleiner als bei 4,08°; d. h. das Minimum des Volumens liegt für einen höheren Druck bei einer tieferen Temperatur als bei 4,08°.

Aus den Ausdehnungskoeffizienten von KOPP und den Kompressibilitätskoeffizienten von GRASSI hat VAN DER WAALS die Temperaturen des Dichtigkeitsmaximums für verschiedene Drucke berechnet:

Druck in Atmosphären	0	1	1,75	2,85	4,06	5,5	6,9	8,6	10,5
Temperatur	4,18	4,08	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5	3,4

Durch Versuche konnte VAN DER WAALS bestätigen, daß in der Tat bei Anwendung eines höheren Druckes das Dichtigkeitsmaximum bei einer niedrigeren Temperatur liegt.

AMAGAT[2] ermittelte die Isothermen des Wassers zwischen 0° und 10° von Grad zu Grad bis zu Drucken von 1000 Atmosphären und fand hieraus folgende Temperaturen des Dichtemaximums des Wassers

			berechnet nach LUSSANA
bei	41,6	Atmosphären die Temperatur 3,3°	3,2°
„	93,3	„ „ „ 2,0	2,0
„	144,8	„ „ „ 0,6	0,8

LUSSANA[3] untersuchte das Dichtemaximum des reinen Wassers und einiger Salzlösungen, indem er die Flüssigkeit in einen dickwandigen Stahlzylinder brachte, in welchen thermoelektrische Elemente eingeführt waren, und dessen Inhalt durch eine Presse komprimiert werden konnte. Der gefüllte Zylinder wurde in ein Bad eingeführt, dessen Temperatur etwas höher oder etwas niedriger als die Temperatur des Dichtemaximums war. Dann wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich der Zylinder erwärmte oder abkühlte und die Temperatur bestimmt, bei der diese Geschwindigkeit ein Minimum ist. Das Mittel dieser beiden Temperaturen für Erwärmung und Abkühlung ist die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums für den betreffenden Druck.

Für reines Wasser fand LUSSANA als Temperatur des Dichtemaximums

$$t = 4{,}10 - 0{,}0225\,(p - 1) \quad ,$$

wenn p den Druck in Atmosphären darstellt. Die oben unter „berechnet" angegebenen Werte weichen nicht viel von den Resultaten AMAGATS ab.

2. Bei der Bestimmung der Ausdehnung des Wassers ist die direkte Methode, welche auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren beruht und unmittelbar das Verhältnis der Dichten bei zwei Temperaturen liefert, erst in neuester Zeit

hierbei, daß der Gang der Thermometer in der Nähe der Gefäßwände ein anderer war, als in der Nähe der Achse; es beruht dies darauf, daß Strömungen auftreten, deren Wirkung auf das gesamte Resultat sich aber eliminieren läßt, wenn man sowohl bei wachsender als auch bei abnehmender Temperatur beobachtet.

[1] VAN DER WAALS, Beibl. **1.** 511. 1877. — [2] E. H. AMAGAT, C. R. **116.** 946. 1893; Ann. Chim. Phys. **29.** 570. 1893. — [3] S. LUSSANA, Nouv. Cim (4) **2.** 233. 1895; Beibl. **20.** 354. 1896.

Digitized by Google

benutzt worden. Bis dahin wurde eine hydrostatische und die dilatometrische Methode verwendet.

Nach der hydrostatischen Methode beobachtet man den Gewichtsverlust, den derselbe Körper in Wasser von verschiedener Temperatur erleidet. Ist dieser Gewichtsverlust bei 0^0 gleich P_0, bei t^0 gleich P_t, und ist das Volumen des Körpers bei 0^0 gleich Φ_0, bei t^0 gleich Φ_t, so hat man, wenn s_0 bezw. s_t die Dichtigkeit des Wassers bei Null und t^0 bezeichnet,

$$\Phi_0 \cdot s_0 = P_0 \quad ; \quad \Phi_t \cdot s_t = P_t \quad .$$

Daher

$$\frac{s_0}{s_t} = \frac{P_0}{P_t} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = V_t \quad ,$$

wenn V_t das Volumen des Wassers bei t^0, bezogen auf das Volumen 0^0 als Einheit bedeutet.

Nach der zweiten Methode wird die scheinbare Ausdehnung des Wassers in einem thermometerartigen Gefäß, Dilatometer, beobachtet und hieraus die wahre Ausdehnung berechnet.

Nach der hydrostatischen Methode sind besonders von HALLSTRÖM[1], HAGEN[2] und MATTHIESSEN[3] Versuche angestellt.

Die dilatometrische Methode benutzten DESPRETZ[4], PIERRE[5], KOPP[6], JOLLY[7] und ROSETTI[8].

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen ist zunächst, daß die Ausdehnung des Wassers in den verschiedenen Temperaturintervallen sehr verschieden ist, sodaß, wenn man für das ganze Temperaturintervall nur eine Formel aufstellen will, diese sehr kompliziert wird. KOPP hat für die Ausdehnung des Wassers vier Formeln, von denen jede das Intervall von 25^0 umfaßt, aufgestellt; HALLSTRÖM und JOLLY verwenden drei Formeln; ROSETTI hat durch seine Formel das ganze Intervall von -5^0 bis $+100^0$ darzustellen gesucht. Wir sehen davon ab, diese Formeln hier mitzuteilen, wollen aber des Vergleichs halber eine kleine Zusammenstellung machen, um die noch vorhandenen Unterschiede bei den verschiedenen Beobachtungen zu zeigen; das Volumen bei 4^0 ist in der folgenden Tabelle überall als Einheit angenommen.

Volumen des Wassers[9]; bei 4^0 gleich 1.

Temperatur	HAGEN	MATTHIESSEN	PIERRE	KOPP	JOLLY	ROSETTI	VOLKMANN[10]	THIESEN[11]
0^0	1,000127	—	111	115	124	136	122	127
4	1,000000	0	0	0	0	0	0	0
10	1,000269	271	278	258	257	246	261	265

[1] G. HALLSTRÖM, POGG. Ann. **1.** 129. 1824. In diesen Abhandlungen findet man eine Darstellung der älteren Beobachtungen. — [2] E. HAGEN, Berl. Ber. p. 1. 1855. — [3] A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **128.** 512. 1866. — [4] C. DESPRETZ, Ann. Chim. Phys. **62.** 5. 1836; **70.** 5. 1839. — [5] J. J. PIERRE, ibid. (3) **15.** 325. 1845. Die Beobachtungen von PIERRE wurden durch FRANKENHEIM berechnet. Ann. Chim. Phys. (3) **37.** 74. 1873; POGG. Ann. **86.** 451. 1852. — [6] H. KOPP, POGG. Ann. **72.** 1. 223. 1847; **92.** 42. 1854. — [7] PH. JOLLY, Ber. d. Akad. d Wiss. zu München. p. 141. 1864. HENRICI hat Beobachtungen mit dem Pyknometer ausgeführt, die in der Abhandlung JOLLYS mitgeteilt sind. — [8] F. ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. **5.** 258. 1871. — [9] In der Tabelle sind bei den einzelnen Beobachtern mit Ausnahme von HAGEN nur die Dezimalen angegeben, die von Null verschieden sind. — [10] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **14.** 260. 1881. Die Werte sind als Mittelwerte verschiedener Beobachter berechnet. VOLKMANN gibt in dieser Abhandlung eine kritische Übersicht der vorhandenen Versuchsresultate. — [11] Die Werte bis 35^0 sind nach den Beobachtungen von THIESEN, SCHEEL und MAREK Mittelwerte; sie stellen das Volumen des luftfreien Wassers dar, die Temperatur nach dem Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas oder französischem Hartglas gemessen. Oberhalb 35^0 sind die Volumen nach der Beobachtung von MATTHIESSEN und ROSETTI berechnet.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Temperatur	HAGEN	MATTHIESSEN	PIERRE	KOPP	JOLLY	ROSETTI	VOLKMANN[1]	THIESEN[2]
20°	1,001721	1814	1742	1721	1740	1742	1781	1751
30	1,00425	434	424	424	425	—	425	431
40	1,00771	773	770	772	765	774	770	773
50	1,01199	1197	1202	1198	1190	1191	1197	1201
60	1,01701	1696	1734	1682	1698	1686	1694	1697
70	1,02267	2265	2318	2250	2272	2253	2261	2260
80	1,02893	2895	2962	2885	2903	2884	2891	2890
90	1,03571	3581	3657	3569	3587	3566	3574	3574
100	1,04297	4316	4395	4330	4316	4311	4323	4315

Die beiden letzten Reihen von VOLKMANN und THIESEN, die Mittelwerte verschiedener Beobachter darstellen, weichen nur mehr wenig voneinander ab.

In der folgenden Tabelle ist die Dichtigkeit des luftfreien Wassers, bezogen auf das Volumen bei 4° als Einheit, bis zu 30° angegeben. Die Temperatur bezieht sich auf das Wasserstoffthermometer.[3]

Dichtigkeit des luftfreien Wassers.[4]

Temperatur	Dichtigkeit	Temperatur	Dichtigkeit	Temperatur	Dichtigkeit
0°	0,9998767	10°	0,9997327	20°	0,9982339
1	9314	11	6391	21	0205
2	9700	12	5321	22	0,9977972
3	9928	13	4123	23	5639
4	1,0000000	14	2797	24	3207
5	1,9999919	15	1347	25	0681
6	9689	16	0,9989776	26	0,9968061
7	9312	17	8087	27	5353
8	8792	18	6282	28	2558
9	8128	19	4365	29	0,9959679
10	7327	20	2339	30	6720

Die Dichtigkeit des lufthaltigen Wassers ist etwas kleiner als diejenige des luftfreien Wassers; von 20° an ist die Differenz aber unmerklich. Bezeichnet man die Dichtigkeit des luftfreien Wassers mit d_f, diejenige des lufthaltigen Wassers mit d_l, so ist

für die Temperatur . .	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20°
$10^7 (d_f - d_l)$.	25	29	32	33	34	32	29	25	19	12	4

Der Maximalunterschied bei 8° beträgt also nur 3,4 Einheiten der sechsten Dezimale.

---

[1] Vgl. Anm 10, p. 91. — [2] Vgl. Anm. 11, p. 91. —

[3] Das Quecksilberthermometer	Temperatur 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
aus Jenaer Normalglas,	0,000	0,056	0,091	0,109	0,111	0,103	0,086	0,064	0,041	0,018	0,000
aus französischem Hartglas von TONNELOT	0,000	0,052	0,085	0,102	0,107	0,103	0,090	0,072	0,050	0,026	0,000

zeigt um die angegebenen Beträge gegen das Wasserstoffthermometer zu hoch. W. MAREK, Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 283. 1890. — [4] W. MAREK, WIED. Ann. **44.** 171. 1891.

Digitized by Google

In neuerer Zeit sind sehr genaue Untersuchungen von SCHEEL[1], KREITLING[2] und CHAPPUIS[3] ausgeführt, die zu nahe übereinstimmenden Dichten geführt haben.

Endlich ist in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die absolute Methode der kommunizierenden Röhre für die Ausdehnung des Wassers angewandt worden[4], und zwar für das Temperaturintervall von Null bis 40°. In der folgenden Tabelle ist ein Auszug dieser Beobachtungen angegeben. Die Temperatur bezieht sich auf die Wasserstoffskala.

Temperatur	Volumen des Wassers	Dichte des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers	Dichte des Wassers
0°	1,0001324	0,9998676	21°	1,0019853	0,9980186
1	0734	9266	22	1,0022083	0,9977966
2	0320	9680	23	4414	5645
3	0078	9922	24	6847	3225
4	0000	1,0000000	25	9378	0708
5	0082	0,9999918	26	1,0032006	0,9968097
6	0320	9680	27	4729	5391
7	0707	9293	28	7546	2594
8	1241	8759	29	1,0040455	0,9959708
9	1917	8084	30	3456	6732
10	2730	7271	31	6546	3670
11	3678	6324	32	9724	0522
12	4756	5246	33	1,0052989	0,9947290
13	5962	4041	34	6341	3975
14	7292	2713	35	9777	0578
15	8744	1264	36	1,0063297	0,9937101
16	1,0010314	0,9989697	37	6899	3545
17	2000	8014	38	1,0070584	0,9929911
18	3799	6220	39	4349	6200
19	5709	4315	40	8194	2412
20	7728	2303			

Die Differenzen, die zwischen diesen Werten und den Resultaten von THIESEN und CHAPPUIS noch vorhanden sind, können durch eine Unsicherheit in der Dichte von 0,000001 und in der Temperaturbestimmung von 0,01° erklärt werden.

HIRN[5] hat die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen über 100° untersucht. Da die Wasserdämpfe bei 100° schon den Druck einer Atmosphäre besitzen, muß man in höheren Temperaturen starke Drucke anwenden, um das Verdampfen des Wassers zu verhindern. HIRN untersuchte das Wasser, während es unter dem Druck von etwa 10 m Quecksilber stand. Ein gußeisernes Gefäß von etwa 2 Liter Inhalt kommunizierte durch ein enges Rohr von 1 m Länge mit einem darüber befindlichen zylindrischen Gefäß aus Kupfer von etwa 8 Liter Inhalt. Vom Boden des gußeisernen Gefäßes stieg nach zwei Biegungen ein Rohr vertikal in die Höhe bis zu 10,5 m; dieses Rohr war oben offen und hatte einen Ausguß. Zunächst wurde das untere Gefäß mit Quecksilber, dann das Kupfergefäß durch eine obere Öffnung mit Wasser gefüllt, diese Öffnung geschlossen und endlich das vertikale Rohr vollständig mit Quecksilber gefüllt. Die Öffnung des Kupfergefäßes wurde durch ein Rohr geschlossen, welches in das Wasser tauchte und das dazu diente, ein Thermometer aufzunehmen und letzteres gegen den im Innern des Kupferzylinders herrschenden Druck zu schützen. Wird jetzt der Kupferzylinder mit dem Wasser erwärmt, so dehnt sich letzteres aus und treibt eine entsprechende Menge Quecksilber aus der oberen Öffnung

[1] K. SCHEEL, WIED. Ann. **47.** 440. 1892. — [2] W. KREITLING, Dissert. Erlangen 1892. — [3] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. **63.** 202. 1897. — [4] M. THIESEN, K. SCHEEL, H. DISSELHORST, Wissenschaftliche Abhandlung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3.** 1. 1900. — [5] G. A. HIRN, Ann. Chim. Phys. (4) **10.** 32. 1867.

Digitized by Google

des vertikalen Rohres; aus dem Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers läßt sich dann die Ausdehnung des Wassers berechnen. Der ganze Apparat stellt also ein großes Ausflußthermometer dar.

Setzt man das Volumen des Wassers bei $0^0 = 1$, so ist zwischen 100^0 und 200^0 das Volumen

$$V_t = 1 + 0{,}0_3 10867875 \cdot t + 0{,}0_5 30073653 t^2 + 0{,}0_8 28730422 t^3 - 0{,}0_{11} 66457031 t^4.$$

Hiermit werden die Volumina des Wassers bei

100°	1,04316	160°	1,10149
120	1,05992	180	1,12678
140	1,07949	200	1,15777

Die Ausdehnung wächst also stark mit der Temperatur; der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 100^0 und 120^0 ist 0,00080, der mittlere zwischen 180^0 und 200^0 aber 0,00155, d. h. fast doppelt so groß.

Schon vor HIRN hat WATERSTON[1] die Ausdehnung des Wassers über 100^0 untersucht. Das Wasser war in einer graduierten, dickwandigen, geschlossenen Glasröhre enthalten, wodurch die Verdampfung beschränkt war. Die Röhre wurde in vertikaler Stellung erhitzt und bei bestimmten Temperaturen wurde das Volumen des Wassers abgelesen. Dem so beobachteten Wasservolumen ist eine Korrektion für die sich oberhalb des Wassers bildende Dampfmenge beizufügen; diese ergibt sich aus dem bekannten Volumen des Dampfraumes und der Dichte des Dampfes bei der betreffenden Temperatur.

Die Volumina des Wassers zwischen 0^0 und 320^0 waren folgende; das Volumen des Wassers bei 4^0 ist gleich 1 gesetzt.

Temperatur	Volumen des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers
0°	1,0001	220°	1,1986
100	1,0433	240	1,2397
120	1,0609	260	1,2896
140	1,0813	280	1,3479
160	1,1046	300	1,4181
180	1,1309	320	1,5098
200	1,1612		

Diese Volumina sind größer als die entsprechenden nach HIRN; die HIRNsche Methode ist aber an Exaktheit jener von WATERSTON überlegen.

Bei einiger Vorsicht ist es möglich, das Wasser auch unterhalb 0^0 noch flüssig zu erhalten und die Ausdehnung auch unterhalb 0^0 weiter zu verfolgen. DESPRETZ, PIERRE und WEIDNER[2], letzterer ebenfalls mit Hilfe von Dilatometern, haben diese Untersuchung durchgeführt; die folgende Tabelle gibt die Mittelwerte an.

Temperatur	Volumen des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers
+ 4°	1,000000	− 4°	1,000556
3	9	− 5	702
2	33	− 6	890
1	69	− 7	1096
0	125	− 8	1328
− 1	212	− 9	1586
− 2	309	−10	1,001855
− 3	1,000422		

Bei (-5^0) hat das Wasser nahe das gleiche Volumen wie bei ($+15^0$); bei (-10^0) nahe das gleiche Volumen wie bei ($+20{,}5^0$).

[1] J. J. WATERSTON, Phil. Mag. (4) **21.** 401. 1861 u. **26.** 116. 1863. — [2] WEIDNER, POGG. Ann. **29.** 300. 1866.

Digitized by Google

IV. Ausdehnungen der Lösungen und Mischungen, welche Wasser enthalten.

Ebenso wie das Wasser haben auch die Lösungen und Mischungen, die Wasser enthalten, ein Maximum ihrer Dichtigkeit, wenigstens so lange, als das Wasser in den Flüssigkeiten vorherrschend ist. Die Salzlösungen bieten in bezug auf die Frage des Dichtigkeitsmaximums dadurch ein besonderes Interesse, weil das Meerwasser als eine Salzlösung zu betrachten ist und es von Wichtigkeit für die Meeresströmungen ist, die Kenntnis der Dichtigkeitsänderung des Wassers zu besitzen.

Die Dichtigkeit der Salzlösungen wurde besonders von ERMANN[1], DESPRETZ[2], KARSTEN[3], MARIGNAC[4] und ROSETTI[5] untersucht. Es hat sich hierbei ergeben, daß das Dichtigkeitsmaximum bei Salzlösungen tiefer liegt als beim Wasser und daß die Temperaturerniedrigung, die für das Maximum durch das Salz herbeigeführt wird, nahezu der gelösten Salzmenge proportional ist. Ebenso wie die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums durch Salze erniedrigt wird, wird auch die Temperatur des Gefrierens heruntergedrückt. Es sind diese Temperaturen besonders von RÜDORFF[6] untersucht, welcher zeigte, daß die Temperaturerniedrigung der gelösten Salzmenge proportional ist. Das Nähere ist beim Kapitel über Salzlösungen nachzusehen.

Die von ROSETTI für Lösungen von Chlornatrium gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gewichtsmenge Salz, die in 100 Teilen Wasser gelöst ist p	Dichtigkeit bei 0°	Maximum der Dichtigkeit	Temperatur des Dichtigkeitsmaximums T	Temperatur des Gefrierens t
0	1,000000	1,000130	+ 4,00	0,00
1	1,007634	1,007166	+ 1,77	− 0,65
2	1,015366	1,015367	− 0,58	− 1,27
4	1,030669	1,030890	− 5,63	− 2,60
6	1,045975	1,046952	−11,07	− 3,91
8	—	1,067102	−16,62	− 5,12

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, daß die Temperatur T des Dichtigkeitsmaximums sehr viel stärker durch die gelösten Salze heruntergedrückt wird, als die Gefriertemperatur t. Während beim Wasser und bei jenen Lösungen, die nicht mehr als 2 % Salz enthalten, die Temperatur $T > t$ ist, ist bei stärker konzentrierten Lösungen $T < t$. So wird bei einer dreiprozentigen Chlornatriumlösung $T = -3,24^0$, während t schon bei $-1,9^0$ liegt. Ganz ähnlich wie bei dieser Lösung liegen nach den Untersuchungen von DESPRETZ und ROSETTI auch die beiden Punkte bei dem Meerwasser. ROSETTI fand, daß je nach der Jahreszeit das Dichtigkeitsmaximum des Wassers im adriatischen Meere bei $-3,21^0$ bis $-3,90^0$ lag, und daß die Gefriertemperatur $-1,90^0$ bis $-2,10^0$ war.

Bildet man aus den mitgeteilten Werten den Quotienten t/p, so findet man, daß derselbe konstant ist, daß also die Gefriertemperatur proportional der gelösten Salzmenge fällt.

Bildet man ferner den Quotienten aus der Temperaturerniedrigung des Dichtigkeitsmaximums und der gelösten Salzmenge, nämlich

[1] P. ERMANN, POGG. Ann. **41**. 72. 1872. — [2] C. DESPRETZ, Ann. Chim. Phys. **62**. 5. 1836; **73**. 296. 1839. — [3] G. KARSTEN, KARSTENS Archiv **19**. 1. 1846. — [4] MARIGNAC, Archives sc. phys. (2) **39**. 217. 273. 1870. — [5] F. ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. **5**. 273. 1871. — [6] F. RÜDORFF, POGG. Ann. **114**. 63. 1861.

Digitized by Google

$$\frac{4-T}{p},$$

so ergibt sich, daß derselbe mit wachsendem p etwas zunimmt.

Die früheren Zahlen für Chlornatrium ergeben:

p	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$
0	—	—
1	– 0,65	2,23
2	– 0,63	2,29
4	– 0,65	2,41
6	– 0,65	2,51
8	– 0,64	2,58
Mittel	– 0,64	2,40

Rosetti erhielt für andere Salze folgende Mittelwerte:

Salz	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$	Salz	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$
Chlornatrium	– 0,64	2,40	Schwefelsaures Natron	– 0,30	2,27
Chlorkalzium	– 0,43	1,61	Kohlensaures Kali	– 0,30	2,21
Schwefelsaures Kali	– 0,23	1,70	Kohlensaures Natron	– 0,39	2,93

Dieselbe Regelmäßigkeit[1] wie bei Salzlösungen zeigt sich auch bei den Mischungen von Wasser und Alkohol, und von Wasser und Schwefelsäure, wie Despretz nachgewiesen hat. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes unter 0° und das Dichtigkeitsmaximum unter 4° ist nahezu proportional der in der Mischung vorhandenen Menge von Alkohol oder Schwefelsäure. Auch hier ist die Erniedrigung, die der Gefrierpunkt erfährt, viel geringer als jene, welche die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums erleidet.

Die Ausdehnung der Salzlösungen ist von Marignac bis zur Temperatur von 30° untersucht. Es ergibt sich, daß der Ausdehnungskoeffizient der Lösung größer als der des Wassers ist; indessen wächst dieser Unterschied nicht so schnell, wie die gelöste Salzmenge zunimmt. Daher ist der Ausdehnungskoeffizient einer Lösung größer als der mittlere Ausdehnungskoeffizient, den man erhält, wenn man sich die Lösung aus der Mischung einer konzentrierten Lösung mit Wasser entstanden denkt. Es ist diese Tatsache von Bedeutung für die Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur. Mischt man nämlich eine Salzlösung mit Wasser, so tritt Kontraktion ein. Aus der eben angegebenen Eigenschaft folgt, daß die Kontraktion, welche bei Mischung einer Lösung mit Wasser eintritt, mit wachsender Temperatur abnimmt.

Einige Werte, welche Marignac für Lösungen von Chlornatrium erhalten hat, mögen hier folgen:

Gewicht des gelösten Salzes in 100 Tln. Wasser	Volumen der Lösung bei 0°	10°	20°
26	1,000000	1,003764	1,007776
13	1,000000	1,002812	1,006103
6,5	1,000000	1,001833	1,004417
3,5	1,000000	1,001084	1,003134
0,00	1,000000	1,000124	1,001615

[1] Der Zusammenhang der Größen t/p mit dem Molekulargewicht gehört zum Kapitel der Gefrierpunktserniedrigungen; vgl. den entsprechenden Artikel.

Digitized by Google

Die Ausdehnung der Mischungen von Wasser und Alkohol ist mehrfach untersucht; besonders zahlreich sind die Bestimmungen des spezifischen Gewichts verschiedener Mischungen für mittlere Temperaturen. Wir geben die spezifischen Gewichte innerhalb der Temperaturgrenzen 15⁰ und 30⁰ nach BAUMHAUER.[1]

Volumprozente Alkohol in 100 Volumen Mischung	Dichtigkeit der Mischung, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit			
	15°	20°	25°	30°
100	0,7941	0,7899	0,7857	0,7814
95	0,8159	0,8117	0,8057	0,8082
90	0,8338	0,8297	0,8255	0,8212
80	0,8636	0,8594	0,8553	0,8511
70	0,8897	0,8857	0,8816	0,8775
60	0,9131	0,9092	0,9053	0,9013
50	0,9338	0,9302	0,9265	0,9228
40	0,9512	0,9480	0,3447	0,9413
30	0,9646	0,9621	0,9595	0,9567
20	0,9751	0,9731	0,9717	0,9698
10	0,9857	0,9846	0,9833	0,9818
0	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957

V. Ausdehnung anderer Flüssigkeiten.

Die Untersuchung der Ausdehnung ist besonders von PIERRE[2], KOPP[3] und FRANKENHEIM[4] für eine große Reihe von Flüssigkeiten durchgeführt; später haben LONGININE[5], ZANDER[6], PINETTE[7], DOBRINER[8], GARTENMEISTER[9] und ELSÄSSER[10] diese Untersuchungen teils kontrolliert, teils erweitert. Ein Dichtigkeitsmaximum zeigte sich bei keiner der untersuchten Flüssigkeiten. Für gewisse Gruppen von Flüssigkeiten wurden Regelmäßigkeiten gefunden, die später erwähnt werden. In den meisten Fällen wurden Dilatometer zur Bestimmung der Ausdehnung benutzt. Es zeigte sich, daß sich das Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur t durch eine Gleichung von der Form

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

darstellen läßt, wenn das Volumen bei 0⁰ als Einheit gesetzt wird.

Im folgenden sind die Werte der Konstanten a, b, c für einige Flüssigkeiten[11] zusammengestellt. Zugleich ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 0⁰ angegeben und der Siedepunkt unter dem Drucke von 760 mm Quecksilber, letzterer nur in ganzen Graden ausgedrückt.

[1] E. H. VON BAUMHAUER, POGG. Ann. **110.** 659. 1860. — [2] J. J. PIERRE, Ann. de chim. (3) **15.** 325. 1845; (3) **19.** 193. 1847; (3) **21.** 336. 1847; (3) **30.** 5; (3) **31.** 118. 1851; (3) **33.** 199. 1851; LIEB. Ann. **56.** 139. 1845; **64.** 159. 1848; **80.** 225. 1851. — [3] H. KOPP, POGG. Ann. **72.** 1 u. 223. 1847; LIEB. Ann. **93.** 129. 1855; **94.** 257. 1855; **95.** 307. 1855; **98.** 367. 1856; Ann. de chim. (3) **47.** 412. 1855. — [4] M. L. FRANKENHEIM, POGG. Ann. **72.** 422. 1847. — [5] V. LONGININE, Ann. de chim. (4) **11.** 453. 1867; LIEB. Ann. Suppl. **5.** 295. 1867. — [6] A. ZANDER, LIEB. Ann. **214.** 138. 1882; **223.** 56. 1884. — [7] J. PINETTE, ibid. **243.** 32. 1888. — [8] P. DOBRINER, ibid. **243.** 1. 1888. — [9] R. GARTENMEISTER, ibid. **233.** 249. 1886. — [10] E. ELSÄSSER, ibid. **218.** 302. 1883. — [11] Für eine größere Anzahl von Flüssigkeiten findet man die Konstanten in den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Aufl. 1894.

Digitized by Google

Tabelle der Ausdehnungskoeffizienten, der Dichtigkeit und der Siedepunkte einiger Flüssigkeiten.

Namen der Flüssigkeiten	Chemische Zusammensetzung	Dichtigkeit bei 0°	Siedepunkt bei 760 mm Druck	Konstanten a, b, c	Beobachter
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0,73658	34°	$0{,}0_2148026$ $0{,}0_5850316$ $0{,}0_727007$	KOPP
				$0{,}0_2151324$ $0{,}0_5235918$ $0{,}0_7400512$	PIERRE
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,80950	78°	$0{,}0_2104189$ $0{,}0_67836$ $0{,}0_717618$	KOPP
Aceton	C_3H_6O	0,81440	56°	$0{,}0_2134810$ $0{,}0_52609$ $0{,}0_7115592$	KOPP
Anilin	C_6H_7N	0,038	184°	$0{,}0_38173$ $0{,}0_69191$ $0{,}0_96278$	KOPP
Benzol	C_6H_6	0,899	80°	$0{,}0_2117626$ $0{,}0_5127755$ $0{,}0_880648$	KOPP
Phenol	C_6H_6O	1,072	180°	$0{,}0_38340$ $0{,}0_610732$ $0{,}0_84436$	PINETTE
Schwefelkohlenstoff	CS_2	1,2931	47°	$0{,}0_2113980$ $0{,}0_5137065$ $0{,}0_719122$	PIERRE
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	—	160°	$0{,}0_39003$ $0{,}0_519595$ $0{,}0_844998$	KOPP
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	1,032	230°	$0{,}0_384369$ $0{,}0_626625$ $0{,}0_835957$	PINETTE

Bei der Vergleichung der Volumina verschiedener Flüssigkeiten handelt es sich um zwei Fragen: 1. Existiert ein Zusammenhang zwischen dem Volumen einer Flüssigkeit und der chemischen Zusammensetzung? 2. Zeigen die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten eine Beziehung zueinander?

Um über die erste Frage Aufschluß zu erhalten, ist zunächst zu entscheiden, bei welcher Temperatur die Vergleichung der Volume stattfinden soll. Da die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit der Temperatur verschieden ist, ist auch das Volumverhältnis zweier konstanter Flüssigkeitsmengen selbst eine Funktion der Temperatur. Man hat jene Temperaturen als Vergleichstemperaturen gewählt, bei denen die Flüssigkeiten die gleiche Dampfspannung besitzen (korrespondierende Temperaturen). Da aber die Spannungskurve nur für wenige Flüssigkeiten untersucht ist, beschränkt man gewöhnlich die Vergleichung der Volume auf die normalen Siedetemperaturen (Druck 760 mm Quecksilber).

Die zu vergleichenden Volume werden dann weiter gewöhnlich auf das Molekulargewicht bezogen. Haben zwei Flüssigkeiten die Molekulargewichte p bezw. P, die Siedepunkte t bezw. T und die diesen Temperaturen entsprechenden spezifischen Gewichte s_t bezw. S_T, so sind die Volume der genannten Gewichtsmengen

Digitized by Google

$$\frac{p}{s_t} \quad \text{und} \quad \frac{P}{S_T} \quad .$$

Ist das spezifische Gewicht der Flüssigkeiten bei o° s_0 bezw. S_0, und ist die Ausdehnung derselben durch die Gleichungen

$$v_t = 1 + a t + b t^2 + c t^3$$
$$V_T = 1 + A T + B T^2 + C T^3$$

bestimmt, so ist

$$s_t = \frac{s_0}{v_t} \quad \text{und} \quad S_T = \frac{S_0}{V_T} \quad .$$

Daher erhält man für die beiden Volumina

$$\frac{p}{s_0}(1 + a t + b t^2 + c t^3) \quad \text{und} \quad \frac{P}{S_0}(1 + A T + B T^2 + c T^3) \quad .$$

Die so bestimmten Volume bezeichnet man als die Molekularvolume oder auch als die spezifischen Volume[1] der Flüssigkeiten.

Da die Molekulargewichte die Gewichtsverhältnisse der Moleküle angeben, so bestimmen die Molekularvolume die Volumverhältnisse, welche die Moleküle einnehmen. Es würde das Molekularvolumen direkt dem Volumen des betrachteten Moleküls proportional sein, wenn die Moleküle in einer Substanz ohne Zwischenraum unmittelbar aneinander lagerten. Da dies anzunehmen aber nicht erlaubt ist, so läßt sich dem Molekularvolumen nur die Bedeutung zuschreiben, daß dasselbe dem Rauminhalt proportional ist, welches das Molekül für sich beansprucht, ohne diesen Raum aber vollständig auszufüllen.

Bei der Vergleichung der Molekularvolume hat sich zunächst ergeben, daß die Molekularvolume isomerer Verbindungen, d. h. solcher, die eine gleiche, atomistische Zusammensetzung haben, oft nur geringe Unterschiede zeigen. Einige Beispiele mögen dies beweisen.

Isomere Verbindungen.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Molekular-volumen	Differenz in Proz.
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	118,0	63,8	1,7
Methylformiat . .	„	32,5	62,7	
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	162,5	108,2	1,8
Äthylacetat . . .	„	77,5	106,2	
Butylalkohol . .	$C_4H_{10}O$	177	101,9	3,1
Methylpropyläther .	„	38,9	105,1	

Die durch Beobachtungsfehler, Unreinheit der Präparate u. s. w. bedingten Fehler betragen etwa 1 %; es folgt also aus den wenigen oben angeführten Werten, daß die Molekularvolume isomerer Verbindungen nicht vollständig gleich sind.[2]

[1] Mit dem Ausdruck „spezifisches Volumen" wird rationeller das Volumen der Gewichtseinheit bezeichnet. Wir werden im folgenden den Ausdruck Molekularvolumen gebrauchen, sobald der obige Ausdruck, der sich auf das Molekulargewicht bezieht, gemeint ist; unter dieser Voraussetzung ist das Molekularvolumen gleich dem spezifischen Volumen (bezogen auf die Gewichtseinheit) multipliziert mit dem Molekulargewicht. — [2] Eine größere Anzahl von Beobachtungen und eine sehr vollständige Darstellung der zahlreichen Untersuchungen über Molekularvolume findet man in „GRAHAM-OTTOS Lehrbuch der Chemie", 1. Bd. 3. Abt., Braunschweig 1893, von A. HORSTMANN. Der Verfasser zeigt hier auch, welche Resultate sich ergeben, wenn man das Molekularvolumen nicht auf die Siedepunkte der einzelnen Substanzen, sondern für alle auf die gleiche Temperatur, 0°, bezieht.

Digitized by Google

Ein zweites Resultat der Vergleichung der Molekularvolume ist, daß bei homologen Reihen der gleichen Zusammensetzungsdifferenz ungefähr die gleiche Differenz der Molekularvolume entspricht. Im folgenden sind als Beispiele die normalen Alkohole und die normalen Fettsäuren angegeben.

Normale Alkohole				Normale Fettsäuren			
Formel	Siedepunkt	Molekular-volumen	Differenz	Formel	Siedepunkt	Molekular-volumen	Differenz
CH_4O . .	66°	42,6	19,7	CH_2O_2 . .	101°	41,0	22,8
C_2H_6O . .	78	62,3	19,0	$C_2H_4O_2$ . .	118	63,8	21,9
C_3H_8O . .	97	81,3	20,5	$C_3H_6O_2$ . .	141	85,7	22,5
$C_4H_{10}O$ . .	117	101,8	21,6	$C_4H_8O_2$ . .	162	108,2	21,7
$C_5H_{12}O$ . .	138	123,4	22,6	$C_5H_{10}O_2$.	185	129,9	22,7
$C_6H_{14}O$ . .	157	146,0	21,9	$C_6H_{12}O_2$.	204	152,6	21,6
$C_7H_{16}O$ . .	176	167,9	22,4	$C_7H_{14}O_2$.	223	174,2	23,4
$C_8H_{18}O$ . .	195	190,3	—	$C_8H_{16}O_2$.	236	197,6	—

Für die normalen Alkohole entspricht der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 die mittlere Differenz 21 im Molekularvolumen; es kommen aber Aweichungen bis zu zwei Einheiten vor; für die normalen Fettsäuren ist die Differenz etwas größer.

Geht man von der Voraussetzung aus, daß jedem Bestandteil in einer Verbindung immer das gleiche Volumen entspricht, so wird das Molekularvolum einer Substanz aus der Summe der Atomvolume berechnet werden können. KOPP hat aus zahlreichen Beobachtungen diese Atomvolume zu berechnen versucht, dabei aber schon gefunden, daß gewisse Elemente ein verschiedenes Atomvolumen beanspruchen, je nach Art, wie sie mit den übrigen Atomen in dem Molekül verbunden sind. So fand er für den Sauerstoff das Atomvolumen 12,2, wenn er doppelt gebunden ist, wie z. B. im Aldehyd,

$$\begin{array}{c} C-H_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H \end{array} ,$$

dagegen ergab sich das Atomvolumen des Sauerstoffs gleich 7,8, wenn er einfach gebunden ist, wie z. B. im Wasser, H—O—H. KOPP konnte in der Tat zeigen, daß für eine große Anzahl von Substanzen das Molekularvolumen aus den von ihm bestimmten Atomvolumen berechnet werden konnte mit einer Genauigkeit, die mäßigen Ansprüchen genügte. Die weitere Entwickelung der Chemie, besonders der organischen, die zahlreiche früher nicht bekannte Verbindungen darstellte, hat aber bewiesen, daß die einfachen Grundlagen, von denen KOPP ausging, nicht zutreffend sind, oder daß die Molekularvolume nicht als die Summe konstanter Atomvolume betrachtet werden können, auch wenn man für gewisse Elemente je nach der Bindung verschiedene Atomvolume voraussetzt. Denn nicht allein die Natur der Elemente und ihre Bindung, sondern auch das Mengenverhältnis, die Gruppierung und die gegenseitige Lagerung in den Molekülen kann das Molekularvolumen beeinflussen. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse würde zu weit in das Gebiet der Chemie führen; wir verweisen deshalb auf die Originalabhandlungen und besonders auf die zusammenfassende Arbeit von A. HORSTMANN.[1]

Ausdehnung einiger Flüssigkeiten oberhalb der normalen Siedetemperatur. Ebenso wie für Wasser hat HIRN[2] für einige andere Flüssig-

[1] A. HORSTMANN, GRAHAM-OTTOS Lehrbuch der Chemie, 1. 375. 3. Abt. 2. Kap. Braunschweig 1893. — [2] G. A. HIRN, Ann. de chim. (4) 10. 32. 1867.

Digitized by Google

keiten die Ausdehnung in höheren Temperaturen untersucht. Die Methode war die gleiche, die bei der Bestimmung des Wassers angewandt wurde. Die Resultate HIRNS wurden durch Formeln von folgender Gestalt dargestellt:

$$v_t = 1 + a\,t + b\,t^2 - c\,t^3 + d\,t^4 \quad .$$

Der Faktor von t^3 wurde bei allen Flüssigkeiten negativ.

Flüssigkeit	Temper.-Intervall	a	b	c	d
Alkohol	60 bis 120°	$0{,}0_3 73892265$	$0{,}0_4 1055235$	$0{,}0_7 92480842$	$0{,}0_9 40413567$
Äthyläther	19 „ 120	$0{,}0_2 13489059$	$0{,}0_5 65537$	$0{,}0_7 34490756$	$0{,}0_9 83772062$
Terpentinöl	18 „ 160	$0{,}0_3 68661346$	$0{,}0_5 50019897$	$0{,}0_7 25586316$	$0{,}0_{10} 69055495$
Schwefelkohlenstoff . .	22 „ 160	$0{,}0_2 11680559$	$0{,}0_6 16489598$	$0{,}0_7 81119062$	$0{,}0_{10} 60946589$
Zweifach Chlorkohlenstoff	31 „ 150	$0{,}0_2 10671883$	$0{,}0_5 35651878$	$0{,}0_7 14949282$	$0{,}0_{10} 85182318$

Die Zahlen zeigen, daß die Ausdehnungskoeffizienten mit wachsender Temperatur sehr stark zunehmen; besonders deutlich wird dies, wenn man die mittleren Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Temperaturintervalle berechnet. Es sind im folgenden einige Werte zusammengestellt.

Flüssigkeit	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient			
Alkohol	von 50 bis 100°	0,00146	von 100 bis 150°	0,00221
Äthyläther	„ 50 „ 100	0,00240	„ 100 „ 120	0,00342
Terpentinöl	„ 40 „ 80	0,00106	„ 120 „ 160	0,00135
Schwefelkohlenstoff . .	„ 40 „ 80	0,00141	„ 120 „ 160	0,00226
Zweifach Chlorkohlenstoff	„ 30 „ 70	0,00135	„ 110 „ 150	0,00200

Noch bedeutend größere Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wie DRION[1] und ANDRÉEF[2] gezeigt haben, die kondensierten Gase. DRION benutzte einen Ausflußapparat, während ANDRÉEF die gleiche Methode anwandte, die WATERSTON benutzte, um die Ausdehnung des Wassers in höheren Temperaturen zu bestimmen. Die geschlossenen Röhren, in denen die kondensierten Gase enthalten waren, hatten eine Länge von 20—30 cm und einen Durchmesser von 3,5—7 mm. Da die Dämpfe der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Dichtigkeit haben, so mußte diese bei der Änderung des Flüssigkeitsvolumens in Rechnung gebracht werden; denn die Menge der Flüssigkeit war wegen der Änderung der Dampfdichtigkeit nicht von der Temperatur unabhängig. Die Spannungen wurden nach früheren Beobachtungen berechnet, die Dichtigkeit der Dämpfe aber für eine bestimmte Temperatur aus dem bekannten spefizischen Gewicht derselben bei 0° und 760 mm Druck und unter der Voraussetzung, daß der Ausdehnungskoeffizient jenem der ungesättigten Dämpfe gleich sei, abgeleitet. Es liegt hierin eine Ungenauigkeit, die aus Mangel genauerer Daten nicht zu umgehen war.

Die Resultate von ANDRÉEF sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Temperatur-intervall	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten von			
	Schweflige Säure	Ammoniak	Kohlensäure	Stickoxydul
− 10 bis − 5°	0,00190	0,00190	0,00475	—
− 5 „ 0	194	200	492	0,00428
0 „ + 5	198	210	540	422
+ 5 „ 10	202	220	629	484
10 „ 15	206	230	769	656
15 „ 20	210	240	975	872

[1] CH. DRION, Ann. Chim. Phys. (3) **56**. 5. 1859. — [2] E. ADRÉEF, LIEB. Ann. **110**. 1. 1859; Ann. Chim. Phys. (3) **56**. 317. 1859.

Digitized by Google

Der Ausdehnungskoeffizient der flüssigen Kohlensäure und des flüssigen Stickoxyduls ist hiernach schon in den tieferen Temperaturen größer als der Ausdehnungskoeffizient der Gase und wächst durch eine Steigerung von wenigen Graden auf mehr als das Doppelte an.

VI. Die Ausdehnung zu Flüssigkeiten unter höherem Druck.

Amagat[1] hat den Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten unter höherem Druck, der konstant gehalten wurde, ermittelt. Im folgenden sind zunächst die Werte für Wasser mitgeteilt. In der ersten Vertikalreihe steht der konstante Druck, unter welchem das Wasser stand, in Atmosphären, daneben ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient von 10^0 zu 10^0 angegeben, multipliziert mit 10^6.

Ausdehnung des Wassers unter höheren Drucken.

Druck in Atmosph.	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient $\times 10^6$ zwischen									
	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100°
1	14	149	257	334	422	490	556	—	—	—
100	43	165	265	345	422	485	548	—	—	—
200	72	183	276	350	426	480	539	600	—	—
400	123	221	298	363	429	478	527	575	626	673
600	169	250	319	372	429	484	520	557	605	650
800	213	272	339	378	433	480	518	546	595	630
1000	259	293	343	396	437	474	512	554	581	610
2000	364	356	416	423	469	—	—	—	—	—
3000	391	420	433	440	469	—	—	—	—	—

Betrachtet man zunächst die Vertikalreihen, welche eine Vergleichung der Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Drucke gestatten, so sieht man, daß in den ersten fünf Vertikalreihen die Zahlen mit wachsendem Drucke wachsen; d. h. bis 50^0 ist der Ausdehnungskoeffizient um so größer, je größer der konstante Druck ist, unter dem das Wasser steht; oberhalb 50^0 tritt das Umgekehrte ein. Durch diesen Gang des Ausdehnungskoeffizienten, der mit der Variation des Kompressionskoeffizienten des Wassers zusammenhängt, unterscheidet sich das Wasser von allen anderen Flüssigkeiten, die Amagat untersucht hat. Wir führen als Beispiel Äther und Alkohol an.

Ausdehnung des Äthers unter höheren Drucken.

Druck in Atmosph.	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient $\times 10^6$ zwischen				
	0—20	20—40	40—60	60—70	70—100°
50	1511	1687	1779	1947	2112
100	1445	1523	1649	1782	1904
200	1319	1390	1469	1522	1614
400	1153	1193	1225	1250	1305
600	1045	1060	1074	1086	1098
800	0958	0961	0985	0981	0962
1000	0900	0900	0905	0894	0888

[1] E. H. Amagat, Ann. Chim. Phys. (6) **29.** 551. 1893.

Digitized by Google

Ausdehnung des Alkohols unter höheren Drucken.

Druck in Atmosph.	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient × 10^6 zwischen 0—20	20—40	40—60	60—80	80—100°
50	1035	1077	1166	1238	—
100	1004	1039	1119	1199	1319
200	952	984	1038	1113	1216
400	873	894	938	974	1066
600	822	819	862	887	956
800	757	777	796	824	871
1000	728	733	754	773	807

Beim Äther und beim Alkohol nimmt der Ausdehnungskoeffizient, im Gegensatz zu dem Verhalten des Wassers, für alle Temperaturintervalle mit wachsendem Drucke ab. Untersucht man den Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Druck mit wachsender Temperatur, vergleicht man also die Werte in derselben Horizontalweite, so findet man, abgesehen von kleinen Ausnahmen, die wohl auf Beobachtungsfehlern beruhen, daß mit wachsender Temperatur der Ausdehnungskoeffizient zunimmt; je größer aber der Druck ist, um so geringer findet sich die Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsender Temperatur.

VII. Beziehung der Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten nach van der Waals.

VAN DER WAALS[1] hat aus der von ihm theoretisch erweiterten Formel für das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz eine Beziehung für die Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten abgeleitet, die sich folgendermaßen ergibt. Die VAN DER WAALSsche Formel lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v_2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \quad . \tag{1}$$

Hier bezeichnet p den Druck, v das Volumen, t die Temperatur des Gases; a und b stellen konstante Größen dar und α bedeutet den Ausdehnungskoeffizienten. Für 0^0 ist $p = 1$ und $v = 1$ gesetzt.

Ferner ergibt sich nach MAXWELL und CLAUSIUS (vgl. den späteren Artikel „Dämpfe"):

$$p(s - \sigma) = \int_\sigma^s p \cdot dv \quad ,$$

wo s das Volumen des gesättigten Dampfes und σ das Volumen der Flüssigkeit, beides auf die Gewichtseinheit bezogen, darstellt.

Bestimmt man aus (1) den Wert von p, setzt diesen in das Integral und integriert, so erhält man:

$$p(s - \sigma) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \log_{\text{nat}} \left(\frac{s - b}{\sigma - b}\right) + \frac{a}{s} - \frac{a}{\sigma} \quad . \tag{2}$$

Im kritischen Zustande sei Druck, Volumen und Temperatur

$$p_1 \quad ; \qquad v_1 \quad ; \qquad t_1 \quad ,$$

es ist hierbei (vgl. Artikel „Dämpfe")

[1] VAN DER WAALS, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von ROTH, Leipzig 1881, p. 151.

Digitized by Google

$$(3)\qquad p_1 = \frac{a}{27 b^2} \quad ; \quad v_1 = 3b \quad ; \quad 1 + \alpha t_1 = \frac{8}{27} \, \frac{a}{b(1+a)(1-b)} \quad .$$

Bei einer beliebigen Temperatur t (wo $t < t_1$) besitze der gesättigte Dampf den Druck p und das Volumen s; ferner sei bei der gleichen Temperatur t das Volumen der Flüssigkeit gleich σ. Es lassen sich dann diese Größen als Teile der entsprechenden Größen des kritischen Zustandes darstellen, und zwar sei

$$(4)\qquad p = \varepsilon \cdot p_1 \quad ; \quad s = \gamma_1 \cdot v_1 \quad ; \quad \sigma = \gamma_2 \cdot v_1 \quad ; \quad 1 + \alpha t = m(1 + \alpha t_1) \quad ,$$

hierbei ist immer

$$\varepsilon < 1 \quad ; \quad \gamma_1 > 1 \quad ; \quad \gamma_2 < 1 \quad ; \quad m < 1 \quad .$$

Setzt man in Gleichung (1) $v = s$, und dann für p, s und $(1 + \alpha t)$ die eben angegebenen Werte, indem man für p_1, v_1, t_1 die Werte von (3) einführt, so ergibt sich

$$(5)\qquad \left(\varepsilon \frac{a}{27 \cdot b^2} + \frac{a}{\gamma_1^2 \cdot 9 \cdot b^2}\right)(\gamma_1 \cdot 3b - b) = (1+a)(1-b)\frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{m}{(1+a)(1-b)} \quad .$$

Diese Gleichung reduziert sich auf

$$(5\,\mathrm{a})\qquad \left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_1^2}\right)(3\gamma_1 - 1) = 8m \quad .$$

Setzt man ferner in Gleichung (1) $v = \sigma$ und verfährt im übrigen wie oben, so wird

$$(5\,\mathrm{b})\qquad \left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_2^2}\right)(3\gamma_2 - 1) = 8m \quad .$$

Setzt man endlich in Gleichung (2) die Werte (4) ein, so findet man unter Berücksichtigung von (3)

$$(5\,\mathrm{c})\qquad (\gamma_1 - \gamma_2)\left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_1 \cdot \gamma_2}\right) = \frac{8}{3}\, m \cdot \log_{\mathrm{nat}}\left(\frac{3\gamma_1 - 1}{3\gamma_2 - 1}\right) \quad .$$

Eliminiert man aus den Gleichungen (5) γ_1 und ε, so ergibt sich eine Beziehung zwischen γ_2 und m, die mit

$$\gamma_2 = f(m)$$

bezeichnet werden möge. Da die Gleichungen (5) die Größen a und b, welche für die verschiedenen Substanzen verschieden sind, nicht mehr enthalten, so enthält auch f diese Größen nicht. Die Funktion $f(m)$ ist also von der Natur des Körpers unabhängig.

Aus der Gleichung (4) folgt

$$(6)\qquad m = \frac{1 + \alpha \cdot t}{1 + \alpha \cdot t_1} = \frac{T}{T_1} \quad ,$$

wenn T bezw. T_1 die absoluten Temperaturen (von -273 an gezählt), die t bezw. t_1 entsprechen, bedeuten. Damit wird

$$(6\,\mathrm{a})\qquad \gamma_2 = f\left(\frac{T}{T_1}\right) = \frac{\sigma}{v_1} \quad .$$

Diese Gleichung sagt aus: Ist für verschiedene Flüssigkeiten die absolute Temperatur der gleiche Bruchteil der kritischen Temperatur, so ist auch das Flüssigkeitsvolumen der gleiche Bruchteil des kritischen Volumens.

Hat man deshalb zwei Flüssigkeiten mit den absoluten kritischen Temperaturen T_1 und T_2 und den kritischen Volumen v_1 und v_2, und betrachtet man

Digitized by Google

bei der Flüssigkeit 1 die Volume σ_1 und σ_1', welche den absoluten Temperaturen ϑ_1 und ϑ_1' entsprechen, so ist, wenn die entsprechenden Größen für die Flüssigkeit 2 mit dem Index 2 bezeichnet werden,

$$\frac{\sigma_1}{v_1} = f\left(\frac{\vartheta_1}{T_1}\right) \quad ; \quad \frac{\sigma_1'}{v_1} = f\left(\frac{\vartheta_1'}{T_1}\right)$$

$$\frac{\sigma_2}{v_2} = f\left(\frac{\vartheta_2}{T_2}\right) \quad ; \quad \frac{\sigma_2'}{v_2} = f\left(\frac{\vartheta_2'}{T_2}\right) \quad .$$

Nun sei ϑ_2 und ϑ_2' so gewählt, daß

$$\frac{\vartheta_2}{T_2} = \frac{\vartheta_1}{T_1} \quad \text{und} \quad \frac{\vartheta_2'}{T_2} = \frac{\vartheta_1'}{T_1} \quad . \tag{7}$$

Dann ist auch nach (6 a)

$$\frac{\sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2}{v_2} \quad \text{und ebenso} \quad \frac{\sigma_1'}{v_1} = \frac{\sigma_2'}{v_2} \quad .$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\sigma_1' - \sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2' - \sigma_2}{v_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\sigma_1' - \sigma_1}{\sigma_1} = \frac{\sigma_2' - \sigma_2}{\sigma_2} \quad . \tag{8}$$

Die Größe $\frac{\sigma_1' - \sigma_1}{\sigma_1}$ gibt die Volumvergrößerung der Flüssigkeit 1 für die Temperaturerhöhung von ϑ_1 auf ϑ_1', gemessen nach dem Volumen σ_1 bei der Temperatur ϑ_1. Aus der Gleichung (8) folgt deshalb: Die Volumvergrößerung ist für alle Flüssigkeiten gleich, wenn 1) die Erwärmung beginnt bei einer absoluten Temperatur, die für alle Flüssigkeiten denselben Bruchteil der absoluten kritischen Temperatur darstellt [entsprechend Gleichung (7)]; wenn man 2) die Flüssigkeiten um eine Anzahl Grade erwärmt, welche der absoluten kritischen Temperatur proportional ist; und wenn 3) die Volumvergrößerung nach der Einheit gemessen wird, welche die Flüssigkeit bei der Temperatur besitzt, von der die Erwärmung ausgeht.

Zur Vergleichung mögen die drei Flüssigkeiten Äther, Benzol und Wasser gewählt werden.

Die absolute kritische Temperatur des Äthers ist 463°
„ „ „ „ „ Benzols „ 553,6°
„ „ „ „ „ Wassers „ 683° .

Beim Äther sollen drei Temperaturen von 0°, 10° und 20° in Graden Celsius als Ausgangspunkt dienen; man erhält dann folgende zusammengehörige Werte der absoluten Temperaturen der drei Flüssigkeiten:

Äther	Benzol	Wasser
$273 = 273 + 0$	$273 \cdot \frac{553,6}{463} = 273 + 53,42$	$273 \cdot \frac{683}{763} = 273 + 128$
$283 = 273 + 10$	$283 \cdot \frac{553,6}{463} = 273 + 53,42$	$273 + 142,75$
$293 = 273 + 20$	$293 \cdot \frac{553,6}{463} = 273 + 77,34$	$293 + 157,5$

Berechnet man nun die Volumvergrößerung des Äthers für das Temperaturintervall von 0—10° und dividiert diese durch das Volumen bei 0°, so soll dieser Quotient gleich sein dem Quotienten, den man erhält, wenn man die Volumvergrößerung des Benzols von 53,42 bis 65,38° dividiert durch das Volumen

Digitized by Google

bei $53{,}42^0$. Aus den Ausdehnungskoeffizienten für Äther von PIERRE (p. 98), für Benzol von KOPP (p. 98) und für Wasser von HIRN (p. 94) erhält man

Äther		Benzol		Wasser	
0 bis 10°	0,01541	53,42 bis 63,38°	0,01584	128 bis 142,75°	0,01407
10 „ 20°	0,01613	63,38 „ 77,34°	0,01685	142,75 „ 157,5°	0,01520

Die Zahlen in den gleichen Horizontalen sollten nach VAN DER WAALS übereinstimmen; es ist dies nur mit einer gewissen Annäherung der Fall, wobei zu beachten, daß die kritischen Daten selbst mit einer nicht geringen Unsicherheit behaftet sind.

Aus dem oben angeführten Satze ergibt sich ferner, daß, wenn für eine Flüssigkeit das Volumen als Funktion der Temperatur bekannt ist, man für eine andere Flüssigkeit die entsprechende Funktion berechnen kann, sobald man für beide Flüssigkeiten die kritischen Temperaturen kennt. Angenommen, für zwei Flüssigkeiten 1 und 2 werde das Volumen bei der Temperatur t (Grad Celsius) ausgedrückt durch

$$(9)\qquad \begin{aligned} v_1 &= 1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3 \\ v_2 &= 1 + a_2 t + b_2 t^2 + c_2 t^3 \quad . \end{aligned}$$

Die absolute kritische Temperatur von 1 sei T_1
„ „ „ „ „ 2 „ T_2 .

Der Temperatur des schmelzenden Eises von 1 entspricht die Temperatur ϑ_2 von 2 nach der Gleichung:

$$(10)\qquad \frac{273}{T_1} = \frac{273 + \vartheta_2}{T_2} \quad .$$

Der Temperatur t (Grad Celsius) von 1 entspricht die Temperatur $\vartheta_2 + x$ von 2 nach der Gleichung:

$$(11)\qquad \frac{273 + t}{T_1} = \frac{273 + \vartheta_2 + x}{T_2} \quad .$$

Die Flüssigkeit 1 habe bei 0^0 bezw. t^0 das Volumen v_1 bezw. v_1'; die Flüssigkeit 2 habe bei ϑ_2 bezw. bei $(\vartheta_2 + x)^0$ das Volumen v_2 bezw. v_2'; dann ist nach dem obigen Satze

$$\frac{v_1' - v_1}{v_1} = \frac{v_2' - v_2}{v_2}$$

oder

$$(12)\quad a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3 = \frac{a_2(\vartheta_2 + x - \vartheta_2) + b_2[(\vartheta_2 + x)^2 - \vartheta_2^2] + c_2[(\vartheta_2 + x)^3 - \vartheta_2^3]}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3} \, .$$

Aus den Gleichungen (10) und (11) folgt

$$t = x \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad .$$

Setzt man diesen Wert von t in die Gleichung (12) ein und berücksichtigt, daß die resultierende Gleichung für jeden Wert von x bestehen muß, so folgt, daß der Faktor von x gleich Null sein muß, ebenso von x^2 und von x^3. Dies liefert

$$(13)\qquad \left\{ \begin{aligned} a_1 &= \frac{T_2}{T_1} \frac{a_2 + 2 b_2 \vartheta_2 + 3 c_2 \vartheta_2^2}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3} \\ b_1 &= \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 \frac{b_2 + 3 c_2 \vartheta}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3} \\ c_1 &= \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^3 \frac{c_2}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3} \quad . \end{aligned} \right.$$

Digitized by Google

Die Werte a_1, b_1, c_1, welche für die Ausdehnung der Flüssigkeit 1 maßgebend sind, werden also durch die Gleichungen (13), die außer den Koeffizienten a_2, b_2, c_2 der zweiten Flüssigkeit nur noch bekannte Temperaturen enthalten, bestimmt. VAN DER WAALS hat die Koeffizienten a_1, b_1, c_1 für Äther bestimmt aus den Koeffizienten und absoluten kritischen Temperaturen folgender Flüssigkeiten. Es lieferte für Äther

	a_1	b_1	c_1
Schwefelkohlenstoff . . .	0,001560	0,00000550	0,000000029
Chloräthyl	1586	250	15
Chloroform	1584	320	25
Ameisensäureäthyläther .	1547	380	08
Essigsäuremethyläther . .	1514	170	05
Essigsäureäthyläther . .	1530	370	02
Äther nach PIERRE . .	1513	286	40

Wie man sieht, zeigen die Koeffizienten (besonders a_1) keine großen Unterschiede und weichen von den letzten Werten, welche die von PIERRE für Äther bestimmten Koeffizienten angeben, nicht bedeutend ab.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, wenn man die Molekularvolume der Flüssigkeiten bei solchen absoluten Temperaturen vergleichen würde, die den gleichen Bruchteil der entsprechenden absoluten kritischen Temperatur darstellen, sich einfache Beziehungen herausstellen würden. Das vorliegende Material ist für eine solche Vergleichung noch nicht ausreichend.

VIII. Theoretische Beziehungen anderer Autoren.

AVENARIUS[1] hat die Ausdehnung des Äthers unter **konstantem** Druck bis nahe an die kritische Temperatur untersucht. Indem AVENARIUS davon ausgeht, daß bei der kritischen Temperatur γ die Größe dt/dv gleich Null sei, setzt er

$$\frac{dt}{dv} = A \cdot (\gamma - t) \quad ,$$

wo t die Temperatur, v das Volumen, A eine Konstante bezeichnet. Diese Gleichung ergibt

$$v = a - b \log(\gamma - t) \quad ,$$

wo a und b zwei neue Konstanten darstellen.

Für Äther wird

$$a = 2{,}3475 \qquad b = 0{,}5898 \qquad \gamma = 192{,}6 \quad .$$

Mit diesen Konstanten wird das Volumen bei 0° gleich eins; die Formel stellt die Versuche zwischen 0° und 187,8° genügend dar.

Ferner untersuchte AVENARIUS die Ausdehnung des Äthers, wenn der Druck nicht konstant, sondern für jede Temperatur gleich dem Druck des gesättigten Dampfes war; es ergab sich

$$v_1 = 2{,}4509 - 0{,}6328 \log(192{,}6 - t) \quad .$$

Aus der Differenz der Werte v_1 und v läßt sich der Kompressionskoeffizient als Funktion der Temperatur ableiten.

HEILBORN[2] hat aus der Annahme, daß die Anziehungskraft der Moleküle

[1] M. AVENARIUS, Mél. phys. du bull. de l'Acad. imp. de St. Petersburg X, p. 697. 1877; Beibl. 2. 211. 1878. — [2] E. HEILBORN, Ztschr. f. phys. Chem. 7. 367. 1891.

Digitized by Google

umgekehrt proportional dem Quadrat des Molekularabstandes sei, folgende Formel für das Volumen v einer Flüssigkeit bei der Temperatur t abgeleitet

$$v = \frac{1}{\left[1 - \varkappa\lambda\left(e^{\frac{t}{\varkappa}} - 1\right)\right]^3} \quad (1)$$

in der $\varkappa$ und λ zwei Konstanten bezeichnen. Die Formel gibt mit der Beobachtung genügend übereinstimmende Resultate, wie die folgende Zusammenstellung für Buttersäure zeigt.

Temperatur	Volumen beob.[1]	Volumen berechn.	Differenz	Temperatur	Volumen beob.[1]	Volumen berechn.	Differenz
0°	1,00000	1,00000	0,00000	60°	1,06562	1,06571	+ 0,00009
10	1042	1032	− 10	70	7748	8759	+ 11
20	2102	2090	− 12	80	8957	8977	+ 20
30	3179	3170	− 9	90	10217	10225	+ 08
40	4288	4277	− 11	100	11504	11504	00
50	5410	5410	00				

Entwickelt man die eben angegebene Formel in eine Reihe, so ergibt sich

$$v = \frac{1}{\left(1 - \lambda\cdot t - \frac{\lambda}{2\varkappa}\cdot t^2 - \frac{\lambda}{6\varkappa^2}t^3 - \ldots\right)^3} .$$

HEILBORN macht auf die Beziehung dieser Formel mit anderen Formeln aufmerksam. Setzt man

$$\frac{\lambda}{2\varkappa} = \mu \quad ; \quad \frac{\lambda}{6\varkappa^2} = \nu \quad ,$$

so wird

$$v = \frac{1}{(1 - \lambda\cdot t - \mu\cdot t^2 - \nu t^3)^3} . \quad (2)$$

Da $(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)$ gegen 1 immer sehr klein ist, so kann man mit Vernachlässigung höherer Potenzen schreiben

$$v = \frac{1}{1 - 3(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)} \quad (3)$$

und daraus

$$v = 1 + 3\lambda t + 3\mu t^2 + 3\nu t^3$$

ableiten. Diese Gleichung hat die Form, welche gewöhnlich zur Darstellung des Volumens benutzt wird.

Setzt man in Gleichung (3)

$$\mu = 0 \quad ; \quad \nu = 0 \quad ,$$

so erhält man

$$v = \frac{1}{1 - 3\lambda t} \quad ,$$

welche mit der von MENDELEJEW[2] benutzten Gleichung

[1] Die beobachteten Werte stellen das Mittel aus den Resultaten von KOPP, PIERRE und ZANDER dar. Bei der Berechnung ist $\varkappa = 1076$, $\lambda = 0,00034016$ gesetzt. — [2] D. MENDELEJEW, Chem. Ber. **17**. 129. 1884; Beibl. **8**. 477. 1884.

Digitized by Google

$$v = \frac{1}{1 - \varkappa t}$$

der Form nach übereinstimmt.

G. JÄGER[1] hat eine Beziehung zwischen der Ausdehnung und den Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten aufgestellt.

Bezeichnet man mit p den äußeren und mit P den inneren Druck einer Flüssigkeit, so setzt JÄGER

$$p + P = \frac{R_1 (1 + \alpha t)}{v - b} \quad ,$$

wo R_1 und b Konstanten, α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase, t die Temperatur, v das Volumen der Flüssigkeit bedeuten. Ferner ist

$$P = P_0 (1 - \varepsilon t) \quad ,$$

wenn ε den Temperaturkoeffizienten der Kapillaritätskonstanten bezeichnet. In den meisten Fällen kann man p gegen P_0 vernachlässigen und erhält deshalb

$$P_0 (1 - \varepsilon t) = \frac{R_1 (1 + \alpha t)}{v - b}$$

und daraus

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha \cdot t}{1 - \varepsilon t} \quad .$$

Berechnet man aus zwei Beobachtungen von v die Werte b und P_1/P_0, so ergibt sich v als Funktion der Temperatur mittels der letzten Gleichung. Indessen zeigt sich, daß schon Abweichungen in der dritten Dezimale vorkommen, wie die folgende Tabelle für Wasser beweist.

Temperatur	Volumen		Temperatur	Volumen	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
30°	1,004	1,000	70°	1,023	1,024
40	1,008	1,006	80	1,029	1,031
50	1,012	1,012	90	1,036	1,038
60	1,017	1,018	100	1,043	1,044

Ähnlich große Unterschiede zeigen sich auch bei anderen Flüssigkeiten. Nur beim Quecksilber[2] ist die Übereinstimmung weitergehend; setzt man

$$b = 0{,}95262 \quad ; \qquad \frac{R_1}{P_0} = 0{,}04738 \quad ; \qquad \varepsilon = 0{,}00013 \quad ,$$

so erhält man

Temperatur	Volumen		Temperatur	Volumen	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
0°	1,0000	1,0000	100°	1,0183	1,0182
20	1,0036	36	140	1,0256	256
40	1,0073	72	180	1,0331	331
60	1,0109	109	200	1,0369	369
80	1,0146	146			

[1] G. JÄGER, Wien. Ber. **101**. 2. Abt. p. 920. 1892. — [2] G. JÄGER, l. c., p. 966. 1892.

Digitized by Google

Ausdehnung der Gase.

Von A. WINKELMANN.

I. Gesetz von Gay-Lussac.

Die älteren Versuche über die Ausdehnung der Gase und speziell der Luft [1] geben sämtlich zu große Werte für den Ausdehnungskoeffizienten. Auch GAY-LUSSAC [2], der außer der Luft noch mehrere andere Gase in den Bereich seiner Untersuchungen zog, fand einen zu großen Wert; er glaubte aber aus seinen Untersuchungen schließen zu können, daß alle Gase den gleichen Ausdehnungskoeffizienten, nämlich 0,00375, besitzen. Dieses Gesetz, daß alle Gase sich gleich stark ausdehnen, welches nach dem Namen des Entdeckers das GAY-LUSSACsche genannt wird, ist durch spätere Versuche für eine Reihe von Gasen als annähernd richtig erwiesen.

1. Versuche von GAY-LUSSAC.

GAY-LUSSAC wandte drei verschiedene Methoden an, um die Ausdehnung der Gase zu studieren. Ein Glasballon mit langem Halse wurde mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht und bis zur Siedetemperatur des Wassers erwärmt. Infolge der Erwärmung trat Luft aus dem Apparat hervor und dementsprechend trat bei der Abkühlung bis 0^0 Quecksilber in den Apparat ein. Eine Wägung des eingetretenen Quecksilbers und eine Volumbestimmung des ganzen Ballons ließ den Ausdehnungskoeffizienten berechnen.

Als Mittel aus sechs Versuchen mit Luft fand GAY-LUSSAC für den Ausdehnungskoeffizienten 0,00375; der größte Wert war 0,003757, der kleinste 0,003740. Mit demselben Apparate untersuchte GAY-LUSSAC noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und fand für diese Gase den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie für Luft.

Um dieses Resultat weiter zu prüfen, wandte GAY-LUSSAC zwei gleiche zylindrische Gefäße an, die beide in einer kleinen Quecksilberwanne standen und von denen das eine mit Luft, das andere mit einem anderen Gase gefüllt war. Wurden diese Zylinder gleichzeitig in derselben Wanne erwärmt, so zeigten die verschiedenen Gase die gleiche Ausdehnung. Das früher erhaltene Resultat wurde in dieser Weise auf Kohlensäure, schweflige Säure und Ammoniak ausgedehnt. — Nach diesen Versuchen glaubte GAY-LUSSAC schließen zu dürfen, daß nicht allein die Gase untereinander denselben Ausdehnungskoeffizienten besitzen, sondern daß die Ausdehnung der Dämpfe, sofern sie mit ihrer Flüssigkeit nicht in Verbindung stehen, nach demselben Gesetze erfolgte. Eine Vergleichung der Ausdehnung des Ätherdampfes mit jener der Luft schien diesen Schluß zu bestätigen; es möge indessen gleich bemerkt werden, daß dieses Resultat GAY-LUSSACs durch spätere genauere Versuche auch nicht annähernd sich als richtig erwies.

Die dritte Methode, welche GAY-LUSSAC anwandte, bestand darin, daß er die scheinbare Ausdehnung der Luft in einer Thermometerröhre beobachtete, deren Volumverhältnisse vorher genau bestimmt waren. Zur sicheren Beseitigung aller Feuchtigkeit wurde die Glaskugel und der Stiel derselben mit Quecksilber

[1] GEHLERS physik. Wörterbuch I. 625. 1825. — [2] L. J. GAY-LUSSAC, Traité des Physique p. BIOT, I, p. 182. 1816; OSTWALDS Klassiker, Nr. 44, Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von GAY-LUSSAC, DALTON, DULONG und PETIT, RUDBERG, MAGNUS, REGNAULT (1802—42).

Digitized by Google

gefüllt und ausgekocht. An das offene Ende der so vorgerichteten Röhre wurde ein weiteres mit Chlorkalzium gefülltes Rohr befestigt und dann vermittelst eines dünnen Eisendrahtes, der eingeführt wurde, das Quecksilber aus dem Apparate entfernt; an Stelle des entfernten Quecksilbers trat die durch Chlorkalzium getrocknete Luft. Am Schluß der Operation wurde in den Stiel des Apparates wieder ein Quecksilbertropfen gebracht, der zum Abschluß der in dem Apparate befindlichen Luft dienen sollte. Der Apparat wurde in einem Kasten so befestigt, daß der Stiel eine horizontale Lage hatte und durch die Mitte einer Seitenwand des Kastens ging. Der Kasten wurde zunächst mit schmelzendem Eise gefüllt und die Stellung des Quecksilberindex notiert; das Volumen der bei 0^0 abgesperrten Luft sei V_0; der Barometerstand sei B_0. Dann wurde der Kasten mit Wasser gefüllt und dieses zum Sieden gebracht. Der Quecksilberindex wird durch die sich ausdehnende Luft fortgeschoben und zwar so weit, bis der Druck der abgeschlossenen Luft gleich dem äußeren Luftdrucke wird; der letztere sei B_t. Das Volumen der abgeschlossenen Luft bei der Siedetemperatur des Wassers sei V_t', wo

$$V_t' = V_t(1 + \varkappa \cdot t)$$

ist, wenn V_t das Volumen darstellt ohne Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases und $\varkappa$ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases bedeutet. Um das Volumen V_t' bei dem Drucke B_t auf das Volumen V_t'' bei dem Drucke B_0 zu reduzieren, hat man nach dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetze

$$V_t'' \cdot B_t = V_t \cdot B_0 \quad .$$

Den Ausdehnungskoeffizienten α_v der Luft erhält man aus

$$V_t'' = V_0(1 + \alpha_v \cdot t)$$

und da

$$V_t'' = \frac{V_t' \cdot B_0}{B_t} = \frac{V_t(1 + \varkappa t) B_0}{B_t}$$

$$(1) \qquad \alpha_v = \frac{V_t(1 + \varkappa t) B_0 - V_0 \cdot B_t}{t \cdot V_0 \cdot B_t} \quad .$$

Nach der eben angegebenen Methode fand GAY-LUSSAC denselben Wert, nämlich $\alpha_v = 0{,}00375$, den er schon früher erhalten hatte; ebenso wurde auch das Resultat bestätigt, daß die übrigen Gase den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie die Luft besitzen. Dieser letztere Satz wurde auch, wie schon erwähnt, auf Dämpfe ausgedehnt, welche nicht mit ihrer Flüssigkeit in Verbindung stehen. Wäre diese Ausdehnung des Satzes richtig, so müßte auch feuchte Luft, solange die Feuchtigkeit nicht in so hohem Maße vorhanden ist, daß eine Verdichtung stattfindet, denselben Ausdehnungskoeffizienten wie trockene Luft besitzen. Indes schon FLAUGERGUES[1] bewies, daß feuchte Luft ganz entschieden einen größeren Ausdehnungskoeffizienten wie trockene Luft besitzt, und damit ist die Erweiterung des GAY-LUSSACschen Gesetzes auf Dämpfe hinfällig. FLAUGERGUES fand für trockene Luft einen kleineren Wert als GAY-LUSSAC, nämlich 0,00371.

Trotz der Versuche von FLAUGERGUES wurde der von GAY-LUSSAC gefundene Wert 0,00375 lange Zeit als der richtige angesehen, besonders da auch DULONG und PETIT[2] eine Bestätigung dieses Wertes auf einem indirekten Wege geliefert zu haben glaubten. Spätere Versuche haben aber unzweideutig gezeigt, daß der GAY-LUSSACsche Wert unrichtig ist und zwar wurde zuerst durch RUDBERG bewiesen, daß der Wert 0,00375 jedenfalls zu groß sei. Die Ursache der Un-

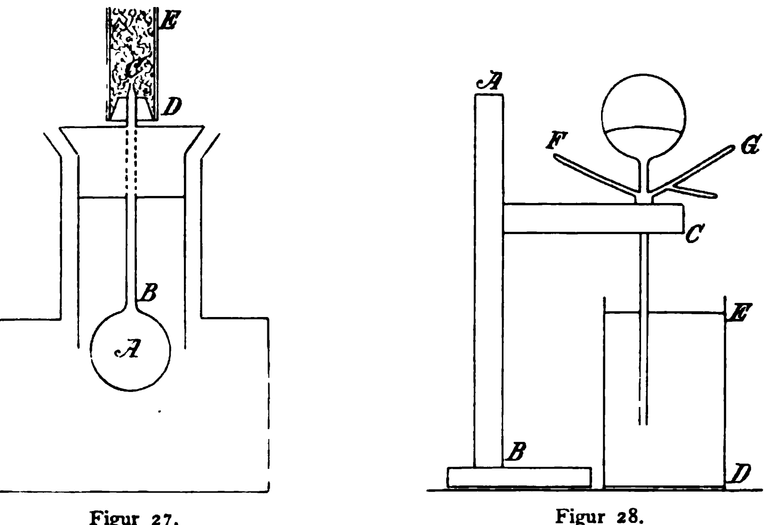
[1] FLAUGERGUES, GEHLERS physik. Wörterbuch I. 637. — [2] DULONG u. PETIT, Ann. Chim. Phys. 7. 117; OSTWALDS Klassiker, Nr. 44.

Digitized by Google

genauigkeit in dem von GAY-LUSSAC erhaltenen Werte ist aber erst von MAGNUS[1] aufgedeckt. MAGNUS versuchte nach der besten der von GAY-LUSSAC angewandten Methoden, die oben an letzter Stelle erwähnt wurde, ebenfalls die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, gelangte aber trotz der größten Sorgfalt nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Den Grund hiervon sieht MAGNUS in dem mangelhaften Abschluß, den ein Quecksilbertropfen in einer engen Röhre der Luft gegenüber darstellt; das Quecksilber dringt nämlich nicht in die feineren Vertiefungen ein, die an der inneren Wand einer Glasröhre oft vorhanden sind. Die Richtigkeit dieser Auffassung bewies MAGNUS dadurch, daß er die Volumbestimmung der Luft bei 0^0 zweimal machte, zuerst bei Beginn des Versuches und dann, nachdem eine Erwärmung der Luft bis zur Siedehitze des Wassers eingetreten war. Er fand fast nie zwei gleiche Volumina der Luft, sondern das letzte Volumen bald kleiner, bald größer, als das erste, je nachdem Luft aus der Kugel an dem Quecksilbertropfen vorbei entwichen, oder in die Kugel eingedrungen war. Das Resultat der zahlreichen Versuche, die MAGNUS anstellte, schwankte zwischen 0,00387 und 0,00355; daher verwarf MAGNUS die Methode GAY-LUSSACs und wählte eine andere, die später angegeben wird.

2. Versuche von RUDBERG.

RUDBERG[2] wandte zwei verschiedene Methoden an; einerseits bestimmte er die Ausdehnung durch die Wärme bei nahezu konstantem Druck, andererseits untersuchte er die Druckvermehrung, welche die Luft bei nahezu konstantem



Figur 27. Figur 28.

Volumen durch die Temperaturerhöhung erfuhr und berechnete hieraus die Ausdehnung. Bei der ersten Methode wandte RUDBERG (Figur 27) eine Glaskugel A an, die 10—15 ccm faßt und mit einer längeren Thermometerröhre CB verbunden war. Um die Luft vollständig zu trocknen, verband er die Spitze C mit einer weiten Röhre DE, die mit Chlorkalzium gefüllt war, und erhitzte die Kugel 50 mal auf hohe Temperaturen; statt der letzten Operation wurde auch die Kugel A durch eine Luftpumpe ebenso oft ausgepumpt und mit trockener Luft gefüllt. Dann wurde die Kugel, deren Röhre mit der Chlorkalziumröhre noch

---

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. **55.** 1. 1842; OSTWALDS Klassiker Nr. 44. — [2] RUDBERG, POGG. Ann. **41.** 271. 1837; **44.** 119. 1838; OSTWALDS Klassiker, Nr. 44.

Digitized by Google

in Verbindung stand, in die Dämpfe des siedenden Wassers gebracht die durch einen doppelten Mantel ausströmten. Nach einiger Zeit wurde der Barometerstand B_t, die Temperatur t der Dämpfe bestimmt und das Rohr bei C zugeschmolzen. Darauf wurde die Röhre mittels des Gestelles ABC (Figur 28) in ein Gefäß ED mit trockenem Quecksilber eingeführt und die Spitze unter Quecksilber abgebrochen. Die Kugel wurde mit Schnee, der durch den Teller FG gehalten wurde, von allen Seiten eingehüllt, und nachdem das Quecksilber in die Kugel eingedrungen war, wurde die Spitze der Röhre durch Wachs mittels Andrücken eines eisernen Löffels geschlossen. Gleichzeitig wurde der Barometerstand B_0 abgelesen und nach Fortnahme des Schnees die Höhendifferenz h des Quecksilbers in der Kugel A und in dem Gefäße ED gemessen. Der Druck der bei 0° abgeschlossenen Luft ist dann $(B_0 - h)$. Ferner sei p das Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers und P das Gewicht des Quecksilbers, welches den ganzen Apparat bei 0° füllt. Hieraus ergibt sich der Ausdehnungskoeffizient der Luft folgendermaßen.

Ist s die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0°, so ist das Volumen des Apparates bei 0° gleich P/s; das Volumen des Apparates bei t^0 ist daher

$$\frac{P}{s}(1 + \varkappa t) = V_t \quad ,$$

wenn $\varkappa$ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases bedeutet. Das Volumen der gleichen Luftmasse bei 0° ist

$$\frac{P - p}{s} = V_0 \quad ,$$

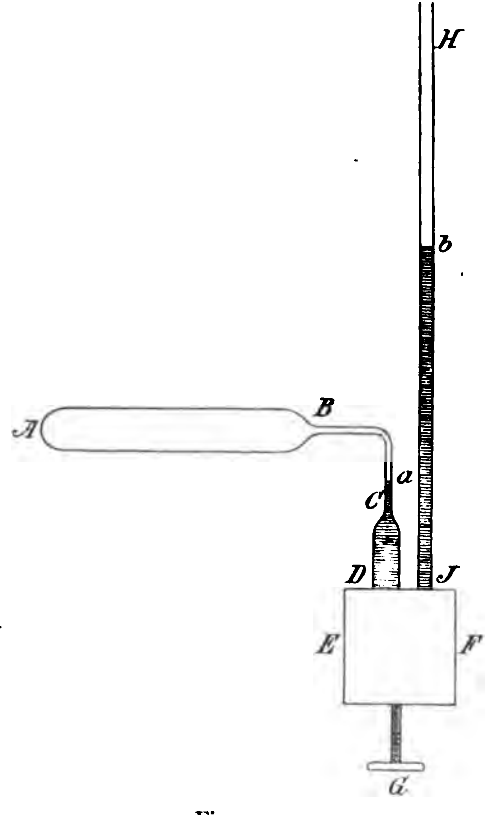
Daher hat man für den Ausdehnungskoeffizienten α_v der Luft

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_v \cdot t) \frac{B_0 - h}{B_t}$$

oder

$$(2) \quad \alpha_v = \left[\frac{P(1 + \varkappa t) B_t}{(P - p)(B_0 - h)} - 1\right] \frac{1}{t} \, .$$

Nach dieser Methode erhielt RUDBERG aus neun Versuchen gut übereinstimmende Resultate; das Mittel ergab $\alpha_v = 0{,}003646$.



Figur 29.

Bei der zweiten Methode benutzte RUDBERG einen Glaszylinder AB, der in eine kapillare Röhre BC und dann wieder in eine weitere Röhre CD auslief. Diese Röhre ist in einem Kasten EF, der mit Quecksilber gefüllt ist, eingekittet, ebenso eine zweite Röhre HJ. Der Kasten ist unten durch Leder geschlossen, das durch die Schraube G gehoben und gesenkt werden kann; hierdurch ist es möglich, das Quecksilber des Kastens bis zu einer beliebigen Stelle in die Röhren eindringen zu lassen. Auf der kapillaren Röhre BC ist bei a eine Marke angebracht, bis zu der das Quecksilber bei jeder Stellung stehen soll (Figur 29).

Der Zylinder AB wird zuerst mit Schnee umgeben; die Höhendifferenz der Quecksilbersäule bei a und b sei h_0, der Barometerstand B_0. Da die beiden

Digitized by Google

Röhren BC und HJ nicht gleiche Weite haben, macht sich eine Kapillardepression des Quecksilbers bei der Druckbestimmung geltend. Diese wurde durch Vorversuche besonders festgestellt, sie sei c. Dann ist der Druck der abgeschlossenen Luft bei 0^0

$$P_0 = B_0 + h_0 - c \quad .$$

Während der Zylinder AB in siedenden Dämpfen von der Temperatur t sich befand, seien die entsprechenden Größen B_t und h_t, dann ist der Druck der Luft

$$B_t + h_t - c \quad .$$

Das Volumen des Zylinders AB bis a sei bei 0^0 gleich V_0; bei t^0 ist dasselbe

$$V_t = V_0(1 + \varkappa \cdot t) \quad ,$$

wenn $\varkappa$ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases bedeutet.

Würde das Volumen V_0 konstant geblieben sein, so wäre bei t^0 der Druck der Luft gleich P_t geworden, wo P_t sich aus der Gleichung

$$V_0 \cdot P_t = V_t(B_t + h_t - c)$$

ergibt. Bezeichnet man mit α_p den Spannungskoeffizienten der Luft, so ist

$$P_t = P_0(1 + \alpha_p t) \quad .$$

Daher

$$\alpha_p = \left(\frac{P_t}{P_0} - 1\right)\frac{1}{t} = \left[\frac{(B_t + h_t - c)(1 + \varkappa t)}{B_0 - h_0 - c} - 1\right]\frac{1}{t} \quad . \tag{3}$$

RUDBERG stellte nach dieser Methode zwölf Versuche an, deren Resultate ebenfalls nahe übereinstimmten (der kleinste Wert war 0,003640; der größte 0,003664); als Mittel wurde der gleiche Wert wie früher für α_p, nämlich 0,003646 gefunden.

3. Versuche von MAGNUS.

Nachdem MAGNUS[1] zuerst die von GAY-LUSSAC benutzte Methode geprüft und als unzuverlässig verworfen hatte, ging er dazu über, nach der zweiten von RUDBERG angegebenen Methode neue Versuche anzustellen. Die Berechnung geschah nach der oben angegebenen Gleichung (3). MAGNUS nahm bei seinen Versuchen als 100^0 diejenige Temperatur an, die die siedenden Wasserdämpfe bei 28 par. Zoll = 757,95 mm Quecksilber haben.[2] Nimmt man dagegen, wie es RUDBERG tat und jetzt allgemein geschieht, als 100^0 diejenige Temperatur, die einem Druck von 760 mm Quecksilber entspricht, so sind die von MAGNUS gefundenen Werte mit

$$\frac{100}{99{,}924}$$

zu multiplizieren, weil dann dem Druck von 757,95 mm die Temperatur $99{,}924^0$ entspricht. Diese Korrektion ist an den folgenden Werten angebracht. Die Versuche von MAGNUS erstrecken sich auf Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure und lieferten folgende Werte:

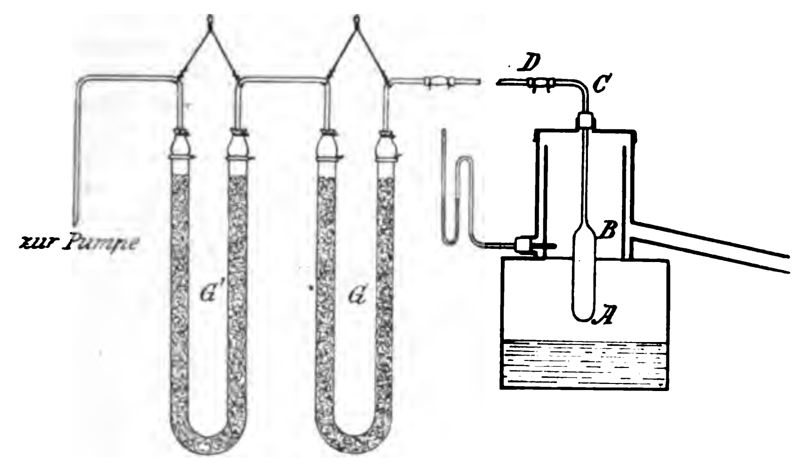
	Spannungskoeffizient α_p	größter Wert	kleinster Wert
Luft als Mittel aus acht Versuchen	0,0036678	0,0036817	0,0036530
Wasserstoff als Mittel aus vier Versuchen . .	36594	36611	36581
Kohlensäure als Mittel aus vier Versuchen . .	36987	37083	36868
Schweflige Säure als Mittel aus drei Versuchen	38591	39005	38350

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. 55. 1. 1842. Die Abhandlung wurde am 25. Nov. 1841 in der Berliner Akademie gelesen; OSTWALDS Klassiker, Nr. 44. — [2] Es ergab sich hiermit der Spannungskoeffizient (konst. Volumen) 0,00366508.

Digitized by Google

4. Versuche von REGNAULT.

Gleichzeitig mit MAGNUS beschäftigte sich REGNAULT[1] mit der Bestimmung der Ausdehnung der Gase und zwar nach fünf verschiedenen Methoden. Die erste Methode war der ersten von RUDBERG nachgebildet. Statt einer Kugel verwendete REGNAULT einen Zylinder *A B* (Figur 30), der zur Aufnahme der trockenen Luft diente. Die Zylinderform hat vor der Kugel den Vorzug, daß bei ihr nicht so leicht Ablesefehler infolge der Lichtbrechung bei Bestimmung der Höhe der Quecksilberkuppe vorkommen. Das enge Rohr, in welches der Zylinder auslief, war bei *C* rechtwinklig umgebogen und durch ein Röhrensystem



Figur 30.

G und *G'* mit einer Luftpumpe verbunden. Die Röhren *G* und *G'* waren mit Bimssteinstücken, die durch konzentrierte Schwefelsäure benetzt waren, gefüllt. Während der Zylinder *A B* von siedenden Dämpfen umspült war, wurde derselbe 20- bis 30 mal luftleer gepumpt und langsam wieder mit Luft gefüllt. Nachdem der Barometerstand abgelesen war, wurde das Glasrohr bei *C* zugeschmolzen. Dann wurde der Apparat mit der Spitze *C* in Quecksilber eingetaucht und diese unter Quecksilber abgebrochen, während der Zylinder *A B* mit Eis oder Schnee umhüllt wurde. REGNAULT fand aber, daß hierbei eine Fehlerquelle auftrat, die zu kleine Werte für den Ausdehnungskoeffizienten lieferte. Sobald nämlich die Spitze des Zylinders unter Quecksilber abgebrochen wird und letzteres in den Zylinder eindringt, steigen gleichzeitig einige Luftbläschen von außen mit in den Zylinder.[2] Der Grund hiervon liegt darin, daß das Quecksilber die Röhre, selbst wenn diese 5—6 cm in Quecksilber eintaucht, nicht vollständig von der äußeren Luft abschließt, weil das Quecksilber nicht am Glase adhäriert. Es dringt daher Luft an die äußere Glaswandung der Röhre, zwischen dieser und dem Quecksilber, herunter und steigt dann in Form kleiner Bläschen in das Innere des Zylinders auf. Zur Vermeidung dieses Übelstandes umgab REGNAULT das enge Rohr des Zylinders mit einem kleinen Zylinder von Messing, weil an dieses das Quecksilber sich vollständig anlegt und goß, um ganz sicher die Luft abzusperren, auf das Quecksilber noch eine dünne Schicht Schwefelsäure.

---

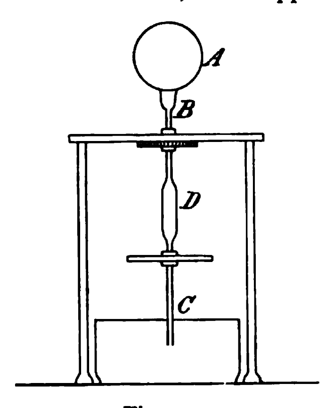
[1] V. REGNAULT, Mémoires de l'Academie **21.** 25. 1841; Ann. Chim. Phys. III. sér. **5**; POGG. Ann. **55.** 391. 1842. Gelesen in der Pariser Akademie am 13. Dez. 1841; OSTWALDS Klassiker, Nr. 44. — [2] Es ist wahrscheinlich, daß bei den RUDBERGschen Versuchen dieser Fehler übersehen wurde; die Werte von RUDBERG sind in der Tat kleiner als die REGNAULTschen, welche nach der gleichen Methode erhalten wurden.

Digitized by Google

War das Quecksilber in den Zylinder AB eingetreten, so wurde die Schwefelsäure entfernt und darauf die Spitze ähnlich wie bei RUDBERG durch Wachs verschlossen. Die weiteren Messungen und Wägungen entsprechen den Beobachtungen von RUDBERG; ebenso wurde die Berechnung nach der RUDBERGschen Formel [oben mit (2) bezeichnet] durchgeführt.

REGNAULT erhielt nach dieser Methode von 14 Versuchen den Mittelwert 0,0036623; der höchste Wert war 0,0036689, der kleinste 0,0036549.

Die zweite von REGNAULT angewandte Methode unterschied sich nur wenig von der ersten; der Apparat war aber so eingerichtet, daß das Volumen der Luft bei 0^0 ungefähr das gleiche war, wie bei der Temperatur der siedenden Dämpfe. Zu dem Ende hatte die Kugel A (Figur 31) einen längeren Stiel als der früher benutzte Zylinder; dieser Stiel hatte bei D eine Erweiterung. Die Versuchsmethode selbst war gegenüber der früheren unverändert. Nachdem zuerst die Kugel und der Stiel im Siedeapparat getrocknet und mit Luft, die den Druck der Atmosphäre und die Temperatur der siedenden Dämpfe hatte, gefüllt war, wurde die Spitze zugeschmolzen. Die Spitze wurde unter Quecksilber abgebrochen und Kugel und Stiel auf 0^0 gebracht. Der Stiel war so lang, daß das Quecksilber nicht bis in die Kugel stieg, sondern nur bis in den erweiterten Teil des Stieles bei D. Trotz dieser Erweiterung trat noch eine Kapillardepression ein, die in Rechnung zu ziehen war; nennt man dieselbe c, so gibt die Gleichung (2) den Ausdehnungskoeffizienten bezw. Spannungskoeffizienten der Luft, wenn man im Nenner $(B_0 - h)$ durch $B_0 - (h + c)$ ersetzt.



Figur 31.

REGNAULT wandte drei verschiedene Ballons A an, deren Inhalt 350 bis 400 ccm faßte und erhielt aus 18 Versuchen den Mittelwert 0,0036633 mit den extremen Werten 0,0036708 und 0,0036591.

Die dritte von REGNAULT benutzte Methode entsprach der RUDBERGschen Methode, welche auch von MAGNUS benutzt wurde. Nur führte REGNAULT eine genauere Berechnung der Versuche durch, indem er darauf Rücksicht nahm, daß nicht die ganze Luftmasse die Temperatur 0^0 bezw. 100^0 erhielt. Bezeichnet man das Volumen des Zylinders AB bis zur Biegung C (bis C wird der Zylinder in schmelzendes Eis bezw. in siedende Dämpfe eingetaucht) bei 0^0 mit V, das Volumen von C bis zur Marke E bei 0^0 mit v, so ergibt sich der Ausdehnungskoeffizient nach Gleichung (4) (p. 40 unter Luftthermometer) in folgender Weise.

Es sei T die Temperatur der siedenden Dämpfe,
" " t " " der Kapillarröhre an der Marke E, wenn der Zylinder AB im Eise stand,
" " t_1 " " der Kapillarröhre, wenn der Zylinder in siedendem Dampf sich befand,
" " $d = B_0 + h_0$ gleich dem Druck der Luft, wenn AB im Eise stand,
" " $D = B_t + h_t$ gleich dem Druck der Luft, wenn AB in siedendem Dampf war,
" " $\varkappa$ der Ausdehnungskoeffizient des Glases,
" " α_p der Spannungskoeffizient der Luft,

so ist

$$\alpha_p = \frac{D - d + \varepsilon + \varkappa \cdot D \cdot T}{(d - \varepsilon)\, T},$$

Digitized by Google

wo

$$\varepsilon = \left[\frac{D(1+\varkappa t_1)}{1+\alpha_p t_1} - \frac{d(1+\varkappa t)}{1+\alpha_p t}\right]\frac{v}{V}$$

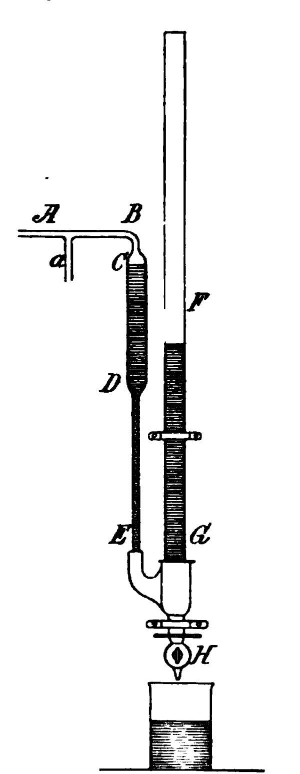
ist.

Da ε auch α_p enthält, kann man α_p aus der vorhergehenden Gleichung nicht unmittelbar berechnen. Da ε aber nur eine Korrektionsgröße ist, genügt es in ε für α_p den Wert 0,00367 einzuführen. Ist $t_1 = t$, so wird

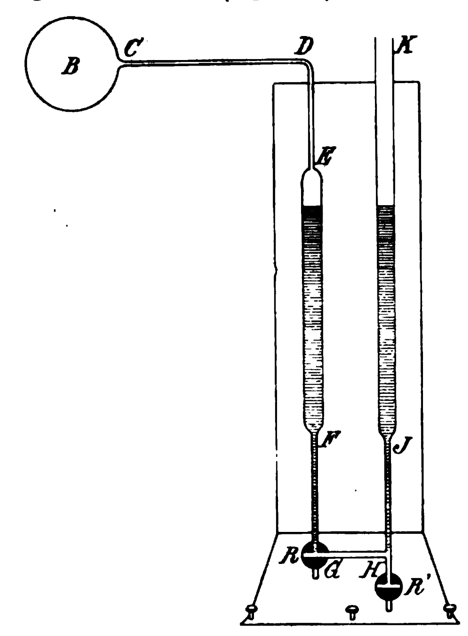
$$\varepsilon = (D - d)\left(\frac{1+\varkappa t}{1+\alpha_p t}\right)\frac{v}{V} \quad .$$

Bei den Versuchen von REGNAULT war v/V kleiner als 0,005. Aus 12 Versuchen, die mit zwei verschiedenen Apparaten ausgeführt wurden, erhielt REGNAULT für α den Mittelwert 0,0036679 und die extremen Werte 0,0036747 und 0,0036612.

Die vierte von REGNAULT benutzte Methode unterschied sich von der dritten dadurch, daß die Druckveränderung der abgeschlossenen Luft nicht durch Heben oder Senken einer Quecksilbermasse erreicht wurde, sondern daß man neues Quecksilber zuführte oder das vorhandene teilweise abfließen ließ. Der Apparat hatte folgende Einrichtung. An der engen Röhre BA (Figur 32) befand sich ein



Figur 32.



Figur 33.

Ballon (in der Figur nicht gezeichnet), der zur Aufnahme des Gases diente; durch die seitliche Röhre a wurde der Ballon mit trockener Luft gefüllt und dann der Temperatur der siedenden Dämpfe ausgesetzt. Nachdem in die Röhre FG so viel Quecksilber eingeführt war, daß in der anderen Röhre CDE dasselbe bis C reichte, wurde a zugeschmolzen und die Höhendifferenz des Quecksilbers in beiden kommunizierenden Röhren CDE und FG bestimmt. Mit Rücksicht auf den Barometerstand erhält man hierdurch den Druck der Luft bei der Temperatur der siedenden Dämpfe. Dann wurde der Ballon von schmelzendem Eise umgeben. Da hierdurch der Druck der Luft sich vermindert,

Digitized by Google

so läßt man, um die Quecksilberkuppe bei C zu erhalten, durch den Hahn H eine entsprechende Quecksilbermenge ausfließen (Figur 32). Die Berechnung der Versuche ist die gleiche wie bei der dritten Methode.

Regnault führte zwei Versuchsreihen aus; bei der ersten war der Druck der abgeschlossenen Luft in der Temperatur der siedenden Dämpfe nahezu 760 mm, bei 0^0 etwa 550 mm; bei der zweiten Versuchsreihe war der Luftdruck bei 0^0 nahe 760 mm, bei 100^0 etwa 1040 mm. Beide Versuchsreihen ergaben Werte, die von den früher gefundenen nur wenig verschieden waren, nämlich 0,0036655 und 0,0036645. Die nahe Übereinstimmung dieser beiden Werte untereinander beweist, daß eine Druckdifferenz von 760—550 = 220 mm im Anfangsdruck bei 0^0 keinen bemerkbaren Einfluß auf den Spannungskoeffizienten der Luft ausübt.

Regnault führte noch eine fünfte Versuchsreihe aus, bei der die Ausdehnung der Luft direkt gemessen wurde, indem man den Druck derselben konstant hielt. Der Apparat besteht aus dem Ballon B (Figur 33), der mit der zu untersuchenden Luft in der gewöhnlichen Art gefüllt wird. An die Verbindungsröhre CDE schließt sich eine weitere Röhre EF an, die mit einer Teilung versehen und kalibriert ist. Die Röhre endigt unten in ein engeres Rohr, welches einen doppelt durchbohrten Hahn R trägt. Von R geht die Röhre GH aus, die mit der Röhre JK, welche den gleichen Durchmesser wie EF hat, in Verbindung steht. In der Verlängerung von JK befindet sich der Hahn R'. Die Röhren EFG und KJ waren mit Quecksilber gefüllt. Nachdem der Ballon B zuerst mit schmelzendem Eise umgeben war, wurde durch Regulierung der beiden Hähne bewirkt, daß die Quecksilbersäulen in EF und JK gleich hoch standen. Dann wurde B auf die Temperatur der siedenden Dämpfe erwärmt, wodurch das Quecksilber in EF heruntergedrückt wurde. Die beiden Hähne gestatteten zu bewirken, daß auch jetzt das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch stand; der Druck der Luft war also, vorausgesetzt, daß das Barometer keine Änderung erfahren hatte, in beiden Temperaturen der gleiche. Da die Temperatur der Luft in dem Rohre EF, soweit diese nicht von Quecksilber gefüllt war, genau bekannt sein mußte, stelle Regnault den Apparat in ein Wasserbad, dessen Temperatur durch eine Rührvorrichtung in allen Teilen auf eine gleiche Höhe erhalten wurde. Um die Ausdehnung der Luft zu berechnen, mögen folgende Bezeichnungen eingeführt werden.

Es sei

V das Volumen des Ballons bei 0^0;
v „ „ der Röhre bis zum Quecksilber bei 0^0, wenn der Ballon von Eis umgeben ist;
h_0 der Druck der Luft bei 0^0;
τ die Temperatur des Wasserbades bei dem Versuche mit schmelzendem Eise;
t die Temperatur der siedenden Dämpfe;
v' das Volumen der Luft bis zum Quecksilber für 0^0 bei dem Versuche mit siedenden Dämpfen;
h_t der Druck der Luft bei der Temperatur t;
τ' die Temperatur des Wasserbades bei dem Versuche mit siedenden Dämpfen;
$\varkappa$ der kubische Annäherungskoeffizient des Glases.

Es besteht dann die Gleichung:

$$1 + \alpha_v t = \frac{h_t(1 + \varkappa t)}{h_0 + \frac{v}{V}\frac{1 + \varkappa\tau}{1 + \alpha_v\tau}\cdot h_0 - \frac{v'}{V}\frac{1 + \varkappa\tau'}{1 + \alpha_v\tau'}\cdot h_t} .$$

Aus vier Versuchsreihen erhielt Regnault den Mittelwert $\alpha = 0{,}0036706$; der kleinste Wert war 0,0036693, der größte 0,0036718.

Digitized by Google

Stellt man die Resultate REGNAULTS in den fünf Versuchsreihen zusammen, so erhält man

Versuchsreihe	Luft		Bemerkungen
I	0,0036623	—	Druck- und Volumänderung
II	36633	Spannungskoeffizient	fast konstantes Volumen
III	36679	„	konstantes Volumen
IV	36650	„	„ „
V	36706	Ausdehnungskoeffizient	konstanter Druck

Nimmt man das Mittel aus den Versuchsreihen II, III und IV, die sich auf Beobachtungen mit konstantem Volumen beziehen, so erhält man für den Spannungskoeffizienten α_p der Luft als Mittel

$$\alpha_p = 0,0036654 \quad .$$

Diesem Werte steht der Ausdehnungskoeffizient α_v bei konstantem Druck in der Versuchsreihe V

$$\alpha_v = 0,0036706$$

gegenüber. Der Unterschied von α_p und α_v kann durch die Abweichung der Luft vom BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz bei 100^0 in folgender Weise erklärt werden.

Man habe eine Luftmasse bei 0^0 vom Volumen v_0 und dem Drucke p_0; die Luft werde bei konstantem Druck p_0 bis 100^0 erwärmt, sodaß sie das Volumen v_{100} einnimmt; dann ist

$$v_{100} = v_0 (1 + \alpha_v \cdot 100) \quad . \tag{4}$$

Andererseits werde die Luft bei konstantem Volumen v_0 bis 100^0 erwärmt; es steige der Druck von p_0 auf p_{100}; dann ist

$$p_{100} = p_0 (1 + \alpha_p \cdot 100) \quad . \tag{5}$$

In dem ersten Falle erhält man bei 100^0 Luft vom Volumen v_{100} und dem Druck p_0, in dem zweiten Falle bei der gleichen Temperatur das Volumen v_0 und den Druck p_{100}. Folgt die Luft bei 100^0 nicht dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz, so ist

$$v_{100} \cdot p_0 = v_0 \cdot p_{100} (1 + \varepsilon) \quad , \tag{6}$$

wo ε von Null verschieden ist und ein Maß für die Abweichung von dem genannten Gesetze darstellt.

Aus den obigen Gleichungen folgt

$$v_0 (1 + \alpha_v \cdot 100) p_0 = v_0 (1 + \alpha_p \cdot 100) p_0 (1 + \varepsilon)$$

oder

$$\frac{1 + \alpha_v \cdot 100}{1 + \alpha_p \cdot 100} = 1 + \varepsilon \quad . \tag{7}$$

Mit den oben angegebenen Werten für α_v und α_p wird

$$1 + \varepsilon = 1,00038 \quad .$$

Geht man bei p_0 von dem Drucke einer Atmosphäre (760 mm) aus, so ist p_{100} gleich 1040 mm. Es ergibt sich also

$$\frac{v_{100} \cdot 760}{v_0 \cdot 1040} = 1,00038 \quad .$$

Digitized by Google

Nach REGNAULT[1] ist aber bei 0° für die Druckänderung der Luft von einer auf zwei Atmosphären

$$\frac{v \cdot 738{,}72}{v' \cdot 1476{,}25} = 1{,}001414 \quad .$$

Bei 100° ist die entsprechende Abweichung geringer, und zwar nach AMAGAT[2] nur

$$1{,}00011 \quad .$$

Dieser Wert ist kleiner als der oben angegebene 1,00038, der sich nur auf eine Druckänderung von $^1/_3$ Atmosphäre bezieht. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Differenz $(\alpha_v - \alpha_p)$ in Wirklichkeit kleiner ist, als sie REGNAULT gefunden. Eine Stütze hierfür findet sich in den Versuchen von W. HOFFMANN[3], der mit einer besonderen Einrichtung die Differenz der beiden Ausdehnungskoeffizienten bestimmte. Es ergab sich

$$\alpha_p = 0{,}0036696 \quad ,$$
$$\alpha_v - \alpha_p = 0{,}0000012 \quad .$$

Hiermit wird

$$\frac{1 + \alpha_v \cdot 100}{1 + \alpha_p \cdot 100} = 1{,}00009$$

ein Wert, der mit dem oben angegebenen Resultate AMAGATS besser übereinstimmt, als die REGNAULTsche Beobachtung.

Die Resultate, welche REGNAULT mit anderen Gasen als Luft erhielt, sind in der folgenden Tabelle angegeben; der Vollständigkeit halber ist Luft zugefügt.

	Spannungskoeffizient[4] (konst. Volumen) α_p	Ausdehnungskoeffizient[5] (konst. Druck) α_v
Stickstoff	0,003668	—
Wasserstoff	3667	0,003661
Kohlenoxyd	3667	3669
Kohlensäure	3688	3710
Cyan	3829	3877
Stickoxydul	3676	3719
Schweflige Säure	3845	3903
Luft	3665	3670

Für Wasserstoff ist $\alpha_v < \alpha_p$; für alle anderen Gase ist dagegen $\alpha_v > \alpha_p$.

5. Versuche anderer Beobachter.

JOLLY[6] benutzte als Lufthermometer das früher (p. 39) beschriebene Instrument, um den Spannungskoeffizienten α_p der Luft und einiger anderer Gase zu bestimmen. Er erhielt für Luft, bei der der Anfangsdruck zwischen 700 mm und 760 mm lag,

$$\alpha_p = 0{,}0036695$$

[1] V. REGNAULT, Mémoires de l'Acad. **21.** 329. 1847. — [2] E. H. AMAGAT, Ann. Chim. Phys. (4) **28.** 274. 1873. — [3] W. HOFFMANN, WIED. Ann. **66.** 224. 1898. — [4] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) **4.** 5; POGG. Ann. **55.** 572. 1842. — [5] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) **5.** 52; POGG. Ann. **57.** 139. 1842. — [6] PH. JOLLY, POGG. Ann. Jubelbd. p. 82. 1874. Mit dem JOLLYschen Luftthermometer hatte RECKNAGEL schon im Jahre 1864 den Spannungskoeffizienten der Luft bestimmt und gefunden 0,0036682. (POGG. Ann. **123.** 127. Tabelle. 1864.)

Digitized by Google

als Mittel aus 20 Versuchen; der kleinste Wert war 0,0036650, der größte 0,0036724.

In der folgenden Tabelle sind die von JOLLY bestimmten Spannungskoeffizienten, nach ihrer Größe geordnet, wiedergegeben.

Gase	Spannungskoeffizient α_p	Gase	Spannungskoeffizient α_p
Wasserstoff . . .	0,0036562	Sauerstoff	0,0036748
Stickstoff . . .	36577	Kohlensäure . .	37060
Luft	36696	Stickoxydul . . .	37067

Auffallend ist bei diesen Zahlen, daß der Spannungskoeffizient des Wasserstoffs 0,0036562 bedeutend kleiner ist, als der entsprechende Wert von REGNAULT 0,0036678. Die späteren Versuche von CHAPPUIS[1], sowie von KAMERLINGH ONNES und M. BOUDIN[2] machen es sicher, daß der JOLLYsche Wert zu klein ist.

CHAPPUIS ermittelte unter Benutzung eines Platiniridiumgefäßes von etwa einem Liter Inhalt die Spannungskoeffizienten von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure zwischen 0^0 und 100^0 und fand

	Spannungskoeffizient α_p
Wasserstoff	0,00366254
Stickstoff	0,00367466
Kohlensäure	0,00372477

Mit diesem Werte für Wasserstoff stimmt sehr nahe überein der von KAMERLING ONNES und BOUDIN gewonnene Wert $\alpha_p = 0,0036627$.

MENDELEJEFF[3] hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Spannungskoeffizienten der Luft unter gewöhnlichem Drucke, die von MAGNUS, REGNAULT und JOLLY gefunden wurden, gut übereinstimmen, wenn man eine Korrektion für die geographische Breite und die absolute Quecksilberausdehnung anbringt. Man erhält

	Spannungskoeffizienten der Luft beobachtet	korrigiert
MAGNUS	0,0036678	0,0036700
REGNAULT	36650	36694
JOLLY	36695	36702

Das Mittel dieser Werte ist 0,0036699, mit dem die Beobachtung HOFFMANNS $\alpha_p = 0,0036696$ vortrefflich übereinstimmt.

II. Abhängigkeit der Ausdehnung der Gase vom Drucke und von der Temperatur.

REGNAULT[4] hat die Frage, ob der Ausdehnungs- bezw. Spannungskoeffizient der Gase eine Änderung erfahre, wenn der Anfangsdruck bei 0^0 geändert wird, für einige Gase, nämlich Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure näher untersucht. Um den Spannungskoeffizienten (konstantes Volumen) zu bestimmen, bediente sich REGNAULT desselben Apparates, der bei seiner früheren vierten Methode angewendet wurde. Es zeigte sich, daß für die beiden nach dieser Methode untersuchten Gase, Luft und Kohlensäure, der Spannungskoeffizient mit wachsendem Drucke zunimmt.

---

[1] P. CHAPPUIS, Arch. de Gen. (3) **20**. 5. 153. 248. 1888. — [2] H. KAMERLINGH ONNES und M. BOUDIN, Versl K. Ak. van Wet. p. 224. 1900. — [3] D. MENDELEJEFF, Ber. d. chem. Ges. **10**. 81. 1877; Beibl. **2**. 19. 1878. — [4] V. REGNAULT, Mémoires de l'Acad. **21**. 96; Ann. Chim. Phys. (3) **5**. 52; POGG. Ann. **57**. 126. 1842.

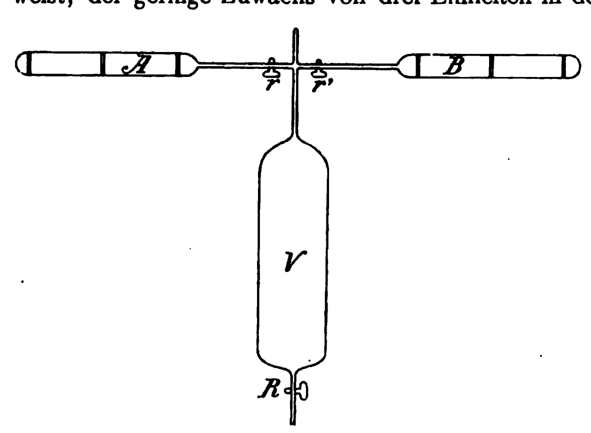
Digitized by Google

Luft		Kohlensäure	
Druck in Millim. Quecksilber bei 0°	Spannungs-koeffizient α_p	Druck in Millim. Quecksilber bei 0°	Spannungs-koeffizient α_p
109,72	0,0036482	758,47	0,0036856
174,36	36513	901,09	36943
266,06	36542	1743,73	37523
374,67	36587	3589,07	38598
375,23	36572		
760,23	36650		
1678,40	36760		
1692,53	36800		
2144,18	36894		
3655,56	37091		

Um die Ausdehnungskoeffizienten α_v bei konstantem Druck der Gase als Funktion des Druckes zu untersuchen, bediente sich REGNAULT zweier Methoden. Die erste derselben entsprach jener, die er schon bei gewöhnlichem Druck (760 mm) angewandt hatte und die früher (p. 118) als die fünfte Methode beschrieben ist. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Gase	Druck in Millim. Quecksilber	Ausdehnungs-koeffizient α_v (konst. Druck)	Gase	Druck in Millim. Quecksilber	Ausdehnungs-koeffizient α_v (konst. Druck)
Luft	760 2525 2620	0,0036708 36944 36964	Kohlen-säure	760 2520	0,0037099 38455
Wasser-stoff	760 2545	0,0036613 36616	Schwefl. Säure	760 987	0,0037099 39804

Die vorstehenden Werte zeigen, daß von allen Gasen der Wasserstoff die geringste Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Drucke aufweist; der geringe Zuwachs von drei Einheiten in der letzten Dezimale liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; somit ist anzunehmen, daß, soweit die Beobachtungen reichen, der Wasserstoff einen vom Druck unabhängigen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Die anderen Gase zeigen sämtlich eine Vergrößerung des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Druck, und zwar ist diese um so größer, je größer der Ausdehnungskoeffizient schon bei normalem Drucke (760 mm) ausfällt. Wir werden später hierauf zurückkommen.



Figur 34.

Die zweite Methode, welche REGNAULT[1] bei größeren Drucken anwandte, war eine indirekte. Zwei Messingzylinder A und B (Figur 34) wurden von

[1] V. REGNAULT, Mém. de l'Acad. **26**. 567. 1862.

Digitized by Google

möglichst gleicher Größe hergestellt und mit Ringen zur größeren Festigkeit versehen. An diese Zylinder schlossen sich kupferne Röhren, die mit den Hähnen r und r' versehen waren. Durch diese Hähne konnten die Zylinder mit einem dicken Zylinder V in Verbindung gesetzt werden, der unten durch den Hahn R verschließbar war. Nachdem die Zylinder möglichst ausgetrocknet waren, wurde V mit einer Kompressionspumpe in Verbindung gesetzt und das zu untersuchende Gas in die Zylinder eingepumpt. Nach Abschluß des Hahnes R wurde A mit schmelzendem Eise umgeben, während B von siedenden Dämpfen umspült wurde. Das Gas steht dann in beiden Zylindern A und B ebenso wie in V unter dem Drucke x, der vorläufig unbekannt ist. Nach einiger Zeit werden die beiden Hähne r und r' geschlossen, die Zylinder A und B entfernt und gewogen. Das Gewicht der Zylinder ergab das Gewicht der eingeschlossenen Luft im Moment, wo die Hähne r und r' geschlossen wurden. Aus diesen berechnet sich der Ausdehnungskoeffizient in folgender Weise:

Es sei p das Gewicht des Gases im Zylinder A,
„ „ p' das Gewicht des Gases im Zylinder B,
„ „ V und V' das Volumen der Zylinder A und B bei 0^0,
„ „ $\varkappa$ der kubische Ausdehnungskoeffizient des Messings,
„ „ d das Gewicht eines Kubikzentimeters Gas bei 0^0 und 760 mm Druck,

dann ist

$$p = V \cdot d \cdot \frac{x}{760} \quad ,$$

$$p' = V' \cdot d \cdot \frac{x}{760} \frac{1 + \varkappa t}{1 + \alpha_v t} \quad .$$

Eliminiert man x, so hat man

$$\alpha_v = \left(\frac{p}{p'} \cdot \frac{V'}{V}(1 + \varkappa t) - 1\right)\frac{1}{t} \quad .$$

Die erste der beiden Gleichungen liefert auch den Druck x des Gases; nur ist zu bemerken, daß der so berechnete Wert x nicht ganz richtig ist, weil die Voraussetzung der obigen Gleichung zugrunde liegt, daß innerhalb der Grenzen 760 mm und x das Boyle-Mariottesche Gesetz richtig sei. Um den genaueren Wert des Gasdrucks zu erhalten, ist die Abweichung des Gases vom Boyle-Mariotteschen Gesetz bei 0^0 zu berücksichtigen. Auf den Ausdehnungskoeffizienten α hat dieses indes keinen Einfluß, da in die Gleichung, welche α liefert, der Wert von x nicht eingeht.

Regnault dehnte die Untersuchung bis zu dem Druck von 14 m Quecksilber aus; dieselbe bezog sich auf Luft und Kohlensäure.

Gas	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber ohne Berücksichtigung der Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber mit Berücksichtigung der Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz	Ausdehnungskoeffizient (konst. Dr.) α_v	Gas	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber ohne Berücksichtigung der Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber mit Berücksichtigung der Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz	Ausdehnungskoeffizient (konst. Dr.) α_v
Luft	3857,5	3844,3	0,0037242	Kohlensäure	4297,0	4167,7	0,0039956
	6554,4	6515,3	37668		4427,5	4333,9	40061
	10429,3	10335,4	37825		7383,4	7115,6	42269
	10578,8	10482,4	37826		8487,7	8165,1	42519
	10982,8	10879,7	37984		8978,9	8545,5	44064
	11640,6	11526,7	38012		9232,4	8784,8	44081
	12678,8	12558,4	37942		13299,3	12271,4	48577
	12971,7	12833,2	37979				
	14414,6	14248,5	38422				

Digitized by Google

REGNAULT hat die Ausdehnungskoeffizienten der Luft durch eine Formel darzustellen gesucht. Da die Ausdehnungskoeffizienten weniger schnell als der Druck wachsen, so hielt es REGNAULT für wahrscheinlich, daß sie bei weiter wachsendem Druck eine Grenze erreichen und stellte diese Eigenschaft durch eine Exponentialformel dar. Bezeichnet man mit C den Wert $(1 + 100\,\alpha)$, bedeutet ferner x den Druck des Gases in Meter-Quecksilber und sind a, b, d Konstanten, so setzte REGNAULT

$$C = a - b \cdot d^x \quad ,$$

wo

$$a = 1{,}411454 \quad ,$$
$$\log b = 0{,}6575773 - 2 \quad ,$$
$$\log d = 0{,}9850131 - 1$$

war. Nach dieser Gleichung ergeben sich folgende Werte:

Druck im Meter Quecksilber	Ausdehnungskoeffizient der Luft bei konstantem Druck	Druck im Meter Quecksilber	Ausdehnungskoeffizient der Luft bei konstantem Druck
0	0,0036600	11	0,0038036
1	36754	12	38141
2	36903	13	38243
3	37047	14	38342
4	37186	15	38437
5	37320	20	38866
6	37450	30	39531
7	37575	40	40002
8	37697	50	40336
9	37814	100	41001
10	37927	∞	41145

Die vorstehenden Werte schließen sich den Beobachtungen gut an; da diese indessen nur bis zu einem Druck von 14 m reichen, so haben die für höhere Drucke berechneten Werte keine Sicherheit mehr, um weitere Schlüsse darauf zu bauen; die späteren Versuche von AMAGAT, die im folgenden angegeben sind, haben gezeigt, daß für höhere Drucke der Verlauf der Ausdehnungskoeffizienten ein ganz anderer ist, als die REGNAULTsche Formel ergibt.

Eine andere Frage ist die, ob die Ausdehnungskoeffizienten nicht eine untere Grenze besitzen, der sie sich annähern, wenn der Druck hinreichend vermindert wird, und ob diese Grenze nicht für alle Gase dieselbe ist. REGNAULT glaubt diese Fragen bejahen zu können. Die allen Gasen gemeinsame Grenze des Ausdehnungskoeffizienten müßte jedenfalls sehr nahe mit dem Werte übereinstimmen, den der Wasserstoff bei Atmosphärendruck zeigt, da dieser mit wachsendem Drucke keine oder nur eine äußerst geringe Änderung hat. Der Wert für Wasserstoff bei konstantem Druck ist 0,0036613. Mit diesem Werte stimmt in der Tat der Wert für Luft nahe überein, der von REGNAULT nach obiger Formel für minimalen Druck berechnet wurde, nämlich 0,0036600.

Stellt man aber folgende Vergleichung an:

Luft			
Anfangsdruck in Millim.	Ausdehnungskoeffizient (konst. Druck)	Spannungskoeffizient (konst. Volumen)	Differenz
109,7	0,0036600	0,0036482	0,0000118
760	36708	36650	58

Digitized by Google

so findet man, daß die Differenz der beiden Koeffizienten bei 109,7 mm größer ist, als bei 760 mm. Würde dies Resultat sicher sein, so würde daraus folgen, daß die Luft bei 100 mm Druck eine stärkere Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE-schen Gesetz besitzt, als bei 760 mm Druck. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich und daraus folgt, daß die Ausdehnungskoeffizienten bei kleineren Drucken, als 760 mm, nicht in ihrer fünften Dezimale sicher gestellt sind.

Die Auffassung REGNAULTS, daß mit abnehmendem Drucke die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten der Gase selbst abnehmen bis zu einem Grenzwert, ist durch neuere Versuche von G. MELANDER nicht bestätigt. MELANDER[1] hat Luft, Kohlensäure und Wasserstoff untersucht und die Spannungskoeffizienten bis zu sehr kleinen Drucken verfolgt. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt; in derselben bedeutet p den Druck des Gases in Millimeter Quecksilber bei 0^0, α_p den zugehörigen Spannungskoeffizienten.

Luft		Kohlensäure		Wasserstoff	
p in Millim.	α_p	p in Millim.	α_p	p in Millim.	α_p
752	0,0036660	749	0,0037264	764,5	0,0036504
376	36624	347	36856	351,7	36518
260	36606	267	36803	191,0	36547
170	36594	169,1	36701	111,7	36548
100	36630	101,5	36657	48,4	36595
78	36657	55,8	36641	20,1	36721
51,8	36717	18,1	36753	9,3	37002
29,1	36853				
13,2	37172				
6,6	37627				

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der Spannungskoeffizient der Luft mit dem Drucke abnimmt, bis letzterer etwa 170 mm geworden ist. Wird der Druck noch kleiner, so wächst der Spannungskoeffizient mit abnehmendem Drucke. Auch bei der Kohlensäure nimmt der Spannungskoeffizient mit dem Drucke ab; aber auch hier hat der Koeffizient bei einem bestimmten Drucke, etwa 56 mm, ein Minimum. Beim Wasserstoff wächst dagegen der Spannungskoeffizient, wenn der Druck kleiner wird; falls ein Minimum des Spannungskoeffizienten des Wasserstoffs existiert, so liegt dies Minimum bei einem Drucke, der höher ist als 764 mm. Wenn man das Resultat MELANDERS verallgemeinern darf, so würde sich ergeben: Der Spannungskoeffizient hat bei einem bestimmten Druck ein Minimum; dieser Druck ist für verschiedene Gase verschieden. Die oben angegebenen Werte sind Mittelwerte, die nach dem Urteil des Autors nur kleine wahrscheinliche Fehler besitzen; so ist der größte wahrscheinliche Fehler für die Luft bei einer Versuchsreihe nur 0,0000025; für Kohlensäure und Wasserstoff sind die größten vorkommenden wahrscheinlichen Fehler noch kleiner.

H. KAYSER[2] hat auf einen Umstand aufmerksam gemacht, der für die Bestimmung der Spannungskoeffizienten von Wichtigkeit ist. Wurde gewöhnliche Luft zur Füllung des Apparates benutzt, die durch Kalilauge und Schwefelsäure in einen großen Gasbehälter trat, dessen Boden mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt war, so zeigten sich bedeutende Unterschiede des Spannungskoeffizienten, auch wenn der Anfangsdruck nahezu der gleiche war; es ergaben sich Werte zwischen 0,003667 und 0,003676. Wurde dagegen die Luft durch entfettete Wolle filtriert und hierdurch von Staubteilchen befreit, so ergaben sich viel übereinstimmendere Werte der Spannungskoeffizienten. Die Staubteilchen haben auf

[1] G. MELANDER, WIED. Ann. **47.** 135. 1892. — [2] H. KAYSER, WIED. Ann. **34.** 607. 1888.

Digitized by Google

ihrer Oberfläche verdichtete Luft, welche während der Erhitzung zum Teil losgelassen wird. Je mehr Staubteilchen pro Volumeinheit vorhanden sind, um so größer wird daher der Spannungskoeffizient ausfallen.

ANDREWS und AMAGAT haben die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten bis zu sehr hohen Drucken verfolgt.

In der folgenden Tabelle sind die Ausdehnungskoeffizienten für Kohlensäure nach Beobachtungen von ANDREWS[1] angegeben.

Ausdehnungskoeffizienten (konstanter Druck) der Kohlensäure.

Druck in Atmosphären	Temperaturintervall		
	von 0—7,5°	von 0—64°	von 64—100°
17,09	—	0,005186	0,004747
20,10	0,00607	5533	4958
22,26	—	5811	5223
24,81	0,00700	6204	5435
27,59	782	6737	5730
31,06	895	7429	6169
34,49	1097	8450	6574

Der Ausdehnungskoeffizient für noch höhere Drucke wurde zwischen 64° und 100° bestimmt, und hierbei das Volumen bei 64° als Einheit gesetzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet p den Druck in Atmosphären und α_v' den Ausdehnungskoeffizienten der Kohlensäure (konst. Druck) zwischen 64° und 100°, das Volumen bei 64° als Einheit gesetzt; es wurde also α_v' nach der Formel

$$v_{100} = v_{64}[1 + \alpha_v'(100 - 64)]$$

berechnet.

p	α_v'	p	α_v'	p	α_v'
17,09	0,003572	31,06	0,004187	64,96	0,006512
20,10	3657	34,49	4266	81,11	8033
22,26	3808	40,54	4596	106,90	13150
24,81	3892	46,54	4946	145,50	18222
27,69	4008	54,33	5535	223,00	08402

Aus den Zahlen geht hervor, 1) daß die Ausdehnungskoeffizienten der Kohlensäure mit wachsender Temperatur abnehmen, 2) daß die Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Drucke wachsen bis zu einer bestimmten Grenze, dann aber wieder abnehmen. Diese Abnahme ist eine sehr starke, denn bei 223 Atmosphären-Druck ist der Ausdehnungskoeffizient nicht halb so groß, wie bei dem Drucke von 145,5 Atm.

Auch die Spannungskoeffizienten (konstantes Volumen) der Kohlensäure sind von ANDREWS untersucht. Die Resultate waren:

Spannungskoeffizienten der Kohlensäure.

Druck in Atmosphären bei 0°	Temperaturintervall		
	von 0—3,5°	von 0—64°	von 64—100°
16,42	—	0,004754	0,004607
21,48	0,00537	5237	4966
25,87	588	5728	5406
30,37	—	6357	5861
33,53	734	6937	6334

[1] ANDREWS, Philos. mag. (5) 3. 63. 1876.

Digitized by Google

Für noch höhere Drucke ist der Spannungkoeffizient α_p' zwischen 64° und 100° untersucht, und der Druck bei 64° als Einheit gesetzt. In der folgenden Tabelle bedeutet p diesen Druck.

p	α_p'	p	α_p'	p	α_p'
21,42	0,003526	42,74	0,004166	94,27	0,007018
28,65	3718	48,40	4387		
35,29	3956	67,65	5392		

Es zeigt sich, daß auch der Spannungskoeffizient mit wachsender Temperatur abnimmt, und mit wachsendem Drucke wächst; ein Maximum ist aber nicht nachgewiesen. Vergleicht man für gleiche Drucke und gleiche Temperaturintervalle α_v mit α_p, so findet man durchweg

$$\alpha_v > \alpha_p \quad ,$$

d. h. der Ausdehnungskoeffizient ist größer als der Spannungskoeffizient. Dieses Resultat stimmt mit dem p. 119 hervorgehobenen, welches sich auf den Druck einer Atmosphäre bezog, überein.

AMAGAT[1] hat die Ausdehnung der schwefligen Säure und der Kohlensäure als Funktion der Temperatur bis zu 250° untersucht. Die von ihm angewandte Methode war jener ähnlich, die REGNAULT (erste Methode) benutzt hatte. Es wurden aber gleichzeitig zwei Apparate verwendet, von denen der eine mit Luft gefüllt war; hierdurch war es möglich, eine Reihe von Fehlerquellen fast vollständig auszuschließen und sich fast ganz unabhängig von kleinen Fehlern in den Temperaturangaben zu machen. Im folgenden sind die Ausdehnungskoeffizienten (konstanter Druck) angegeben; der Anfangsdruck ist eine Atmosphäre.

Temperaturintervall	Ausdehnungskoeffizient α_v der schwefligen Säure	Temperaturintervall	Ausdehnungskoeffizient α_v der Kohlensäure
10— 60°	0,003904	0— 50°	0,003714
10—100	3863	0—100	3711
10—150	3832	0—150	3706
10—200	3822	0—200	3704
10—250	3798	0—250	37028

Berechnet man hieraus die Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Temperaturen, so erhält man

Temperatur	Schweflige Säure α_r	Kohlensäure α_v
0	—	—
25	0,00413	0,003724
50	394	—
75	3846	3704
100	3757	3695
150	3718	3690
200	3695	3687
250	3685	3682

Der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit wachsender Temperatur ab; diese Abnahme wird aber für gleiche Temperaturintervalle mit wachsender Temperatur kleiner.

[1] E. H. AMAGAT, Ann. Chim. Phys. (4) **29**. 252. 1873.

Digitized by Google

Ferner ist von AMAGAT[1] der Ausdehnungskoeffizient von Wasserstoff, Luft, Stickstoff und Sauerstoff, sowie von Kohlensäure und Äthylen bis zu sehr hohen Drucken verfolgt. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet p den konstanten Druck in Atmosphären, unter dem das Gas steht.

Ausdehnungskoeffizienten (konstanter Druck) $\alpha_v \cdot 10^5$ für hohe Drucke nach AMAGAT.

Wasserstoff.

Druck in Atm.	$\alpha_v \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°	0—15,4°	0—47,3°
100	—	—	—	—
200	332	327	—	—
300	314	309	—	—
400	295	290	—	—
500	278	276	—	—
600	261	259	—	—
700	249	247	—	—
800	237	235	—	—
900	226	224	—	—
1000	218	—	200	206
1500	—	—	178	173
2000	—	—	152	152
2500	—	—	138	137
3000	—	—	128	129

Luft.

Druck in Atm.	$\alpha_v \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°	0—15,7°	0—45,1°
100	444	—	—	—
200	455	436	—	—
300	422	406	—	—
400	371	364	—	—
500	331	328	—	—
600	294	291	—	—
700	269	266	—	—
800	244	243	—	—
900	226	225	—	—
1000	214	211	206	197
1500	—	—	144	148
2000	—	—	116	126
2500	—	—	107	112
3000	—	—	110	105

Stickstoff.

Druck in Atm.	$\alpha_v \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°	0—16,0°	0—46,6°
100	—	—	—	—
200	433	417	—	—
300	402	388	—	—
400	358	349	—	—
500	315	312	—	—
600	282	281	—	—
700	256	256	—	—
800	236	235	—	—
900	218	218	—	—
1000	—	—	193	191
1500	—	—	140	151
2000	—	—	133	131
2500	—	—	111	108
3000	—	—	98	98

Sauerstoff.

Druck in Atmosph.	$\alpha_v \cdot 10^4$ 0—100°	0—200°	0—15,6°
100	486	—	—
200	534	497	—
300	512	480	—
400	459	434	—
500	405	388	—
600	357	344	—
700	320	309	—
800	288	280	—
900	261	255	—
1000	241	—	286
1500	—	—	189
2000	—	—	164
2500	—	—	147
3000	—	—	134

Aus diesen Zahlen geht unter Berücksichtigung, daß unter dem Druck von 1 Atm. der Ausdehnungskoeffizient der vier Gase nahezu gleich 0,00367 ist, hervor, daß

1. α_v mit wachsendem Drucke langsam abnimmt für Wasserstoff; α_v für die anderen Gase zuerst zu- und dann abnimmt, also für einen bestimmten Druck ein Maximum erreicht. Für alle Gase ist bei dem Drucke von 3000 Atm. α_v bedeutend kleiner (etwa $^1/_3$) als bei dem Drucke von 1 Atm.

2. α_v für die Gase Wasserstoff, Luft und Stickstoff nahezu unabhängig von der Temperatur ist, bei Sauerstoff mit wachsender Temperatur abnimmt.

[1] E. H. AMAGAT, Ann. Chim. Phys. (6) **29.** 68. 1893. Diese Abhandlung enthält eine zusammenfassende Darstellung früherer Beobachtungen.

Digitized by Google

Die beiden Gase Kohlensäure und Äthylen, die von AMAGAT untersucht wurden, gehen innerhalb des untersuchten Gebietes durch den kritischen Zustand hindurch. Die Daten sind folgende:

	Kritischer Druck in Atmosph.	Kritische Temperatur (Celsius)
Kohlensäure	72,9	31,35
Äthylen	51,0	10,1

AMAGAT hat den Ausdehnungskoeffizienten von 10^0 zu 10^0 nach der Formel

$$v_2 = v_1 (1 + \alpha_v' [t_2 - t_1])$$

berechnet; die so bezeichneten Ausdehnungskoeffizienten α_v' beziehen sich nicht auf das Volumen von 0^0 als Einheit, sondern in jedem Falle auf dasjenige Volumen als Einheit, welches der unteren Temperatur entspricht. Ein ideales Gas mit dem konstanten Ausdehnungskoeffizienten α_v würde, nach der AMAGATschen Art berechnet, mit wachsender Temperatur abnehmende Ausdehnungskoeffizienten α_v' liefern, nämlich

Temperaturintervall	Ausdehnungskoeffizient $\alpha_v' \cdot 10^0$	Temperaturintervall	Ausdehnungskoeffizient $\alpha_v' \cdot 10^5$
0—10°	367	50—60°	310
10—20	354	60—70	301
20—30	342	70—80	292
30—40	331	80—90	284
40—50	320	90—100	276

Es lassen sich aber aus den Werten AMAGATS die Ausdehnungskoeffizienten nach der gewöhnlichen Definition

$$v_t = v_0 (1 + \alpha_v t)$$

berechnen; dies ist im folgenden, wo eine beschränkte Zahl aus AMAGATS Beobachtungen mitgeteilt ist, geschehen.

Ausdehnungskoeffizienten (konstanter Druck) $\alpha_v \cdot 10^5$ für höhere Drucke nach AMAGAT.

Kohlensäure.

Atm.	$\alpha_v \cdot 10^5$												
	0—10	0—20	0—30	0—40	0—50	0—60	0—70	0—80	0—90	0—100	0—137	0—198	0—258°
75	654	884	1437	7631	7764	7487	7142	6821	6524	6281	5490	4766	4290
100	544	655	877	1327	2867	3794	4074	4189	4173	4137	3933	3420	3128
200	416	422	483	529	597	682	781	893	1000	1115	1349	1681	1598
500	253	267	271	278	292	305	316	327	337	349	387	449	—
1000	175	181	183	185	189	190	194	198	202	206	226	—	—

Äthylen.

Atm.	$\alpha_v \cdot 10^5$											
	0—10	0—20	0—30	0—40	0—50	0—60	0—70	0—80	0—90	0—100	0—137,5	0—198,5°
75	948	1354	2522	3428	3776	3780	3715	3627	3546	3469	3152	2828
100	661	806	1000	1214	1577	1848	2008	2090	2148	2172	2134	2008
200	354	304	381	416	453	483	523	563	600	635	781	865
500	195	215	222	226	231	236	240	246	250	258	271	301
1000	138	141	143	144	146	148	150	151	152	154	162	—

Digitized by Google

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß

1) α_v in dem gleichen Temperaturintervall mit wachsendem Drucke (von 1 Atm. ausgehend) zunimmt und dann abnimmt, also für einen bestimmten Druck ein Maximum erreicht. Dieses Maximum ist in den obigen Tabellen nicht ersichtlich; es liegt bei einem Drucke, der kleiner als 75 Atm. ist.

2) α_v mit wachsender Temperatur zunimmt, ein Maximum erreicht und dann abnimmt. In der Tabelle für Kohlensäure liegt das Maximum bei 75 Atm. zwischen 0° und 50°, bei 100 Atm. zwischen 0° und 90°, bei 200 Atm. zwischen 0° und 198°; bei den höheren Drucken ist das Maximum von α_v noch nicht in der Tabelle erreicht. In der Tabelle für Äthylen liegt das Maximum bei 75 Atm. zwischen 0° und 60°, bei 100 Atm. zwischen 0° und 100°; bei höheren Drucken ist auch hier das Maximum noch nicht in der Tabelle erreicht, es würde sich erst bei höheren Temperaturen finden.

Vergleicht man diese Resultate mit den entsprechenden für die früher behandelten Gase Wasserstoff, Luft, Stickstoff und Sauerstoff, so findet sich ein beträchtlicher Unterschied, da α_v mit wachsender Temperatur hier nahezu konstant ist, oder abnimmt. Man wird deshalb vermuten dürfen, daß für die zuletzt genannten Gase das Maximum von α_v in dem untersuchten Temperaturintervall schon überschritten ist, und daß dies Ergebnis im Zusammenhange steht mit der tiefen Lage der kritischen Temperatur dieser Gase.

Auch die Spannungskoeffizienten α_p, die bei konstantem Volumen sich ergeben, sind von Amagat bis zu hohen Drucken untersucht. Im folgenden sind die Resultate mitgeteilt.

Spannungskoeffizienten (konstantes Volumen) $\alpha_p \cdot 10^5$ für hohe Drucke nach Amagat.

Wasserstoff.

Druck in Atm.	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°	0—15,4°	0—47,3°
100	373	369	—	—
200	383	377	—	—
300	383	379	—	—
400	380	375	—	—
500	379	374	—	—
600	376	—	—	—
700	371	—	—	—
1000	—	—	357	347
1200	—	—	346	335
1500	—	—	342	334
1800	—	—	321	318
2000	—	—	321	317
2400	—	—	319	305
2800	—	—	325	—

Luft.

Druck in Atm.	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°	0—15,7°	0—45,1°
100	462	464	—	—
200	552	548	—	—
300	600	591	—	—
400	617	600	—	—
500	617	—	—	—
600	620	—	—	—
700	—	—	605	574
1000	—	—	567	554
1200	—	—	504	506
1500	—	—	467	485
1800	—	—	439	451
2000	—	—	417	437
2400	—	—	408	412

Stickstoff.

Druck in Atmosphären	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°
100	462	461
200	537	536
300	582	575
400	595	588
500	596	—
600	597	—

Sauerstoff.

Druck in Atmosphären	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—100°	0—200°
100	492	481
200	613	594
300	696	665
400	731	687
500	740	—

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Stickstoff.			Sauerstoff.	
Druck in Atmosphären	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—16°	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—43,6°	Druck in Atmosphären	$\alpha_p \cdot 10^5$ 0—15,6°
1000	550	548	1000	679
1200	510	524	1200	668
1500	471	477	1600	657
1800	475	469	2000	602
2000	468	460	2400	580
2400	448	437	2700	538
2800	424	—		

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß

1) α_p in dem gleichen Temperaturintervall mit wachsendem Drucke zuerst zunimmt, um später bei höherem Drucke wieder abzunehmen; es erreicht daher bei einem bestimmten Drucke ein Maximum;

2) α_p für die Gase Wasserstoff, Luft und Stickstoff von der Temperatur fast unabhängig ist, für Sauerstoff mit wachsender Temperatur abnimmt.

Im folgenden ist noch eine Versuchsreihe Amagats angegeben, die sich auf Äthylen bezieht; der Anfangsdruck (bei 0°) ist 37 Atm., sodaß der kritische Druck hier noch nicht erreicht ist.

Spannungskoeffizien (konstantes Volumen) $\alpha_p \cdot 10^5$ des Äthylens.

Temperaturintervall	0—20	0—40	0—60	0—80	0—100	0—137,5	0—198,5°
$\alpha_p \cdot 10^5$	838	824	820	821	819	806	795

Die Werte zeigen mit wachsender Temperatur eine wenn auch nicht große, so doch deutliche Abnahme.

III. Vergleichung der Versuchsresultate mit der Formel von van der Waals.

Die Formel[1] von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha \cdot t) \quad . \tag{8}$$

berücksichtigt die Kohäsion und die Ausdehnung der Moleküle. Setzt man die Kohäsion gleich Null ($a = 0$) und ebenso auch die Ausdehnung ($b = 0$), so resultiert die Formel

$$p \cdot v = R(1 + \alpha \cdot t) \quad ,$$

die das Gesetz von Boyle-Mariotte und dasjenige von Gay-Lussac in sich vereinigt.

Unter der Voraussetzung, daß das Volumen bezw. der Druck des Gases bei 0° gleich v_0 bezw. p_0 sei, erhält man aus Gleichung (8) für $t = 0$

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R \quad . \tag{9}$$

Um den Spannungskoeffizienten (bei konstantem Volumen)

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 \cdot t}$$

[1] van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes; deutsch von Roth, Leipzig 1881, p. 63. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. 1899. p. 106.

Digitized by Google

zu erhalten, hat man in Gleichung (8) v gleich v_0 zu setzen und findet aus (8) und (9)

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2}\right) \alpha \quad . \tag{10}$$

Um dagegen den Ausdehnungskoeffizienten (bei konstantem Druck)

$$\alpha_v = \frac{v - v_0}{v_0 \cdot t}$$

zu erhalten, hat man in Gleichung (8) p gleich p_0 zu setzen; dies liefert

$$\alpha_v = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right)}{1 - \frac{a}{p_0 \cdot v \cdot v_0}\left(1 - b\frac{v + v_0}{v \cdot v_0}\right)} \cdot \alpha \quad . \tag{11}$$

Setzt man $a = o = b$, so wird

$$\alpha_p = \alpha_v = \alpha \quad .$$

In diesem Falle zeigen die Gase keine Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz und haben sämtlich den gleichen Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten. Ein solches Gas existiert nicht.

Ist $a = o$; $b > o$, so ist

$$\alpha_p = \alpha \quad ,$$

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \alpha \quad , \tag{12}$$

daher

$$\alpha_v < \alpha_p \quad ,$$

Dieser Fall ist annähernd beim Wasserstoff verwirklicht; für diesen hat Regnault den Ausdehnungskoeffizienten kleiner als den Spannungskoeffizienten gefunden. Ferner zeigt sich beim Wasserstoff, daß das Produkt von Druck und Volumen mit wachsendem Drucke bei konstanter Temperatur wächst. Auch dieses Resultat wird verständlich, wenn man in der Gleichung (8) $a = 0$ setzt. Man erhält dann, wenn p_1 und p_2 zwei Drucke bezeichnen

$$p_1 v_1 = R(1 + \alpha t) + b p_1$$

$$p_2 v_2 = R(1 + \alpha t) + b p_2 \quad .$$

Ist $p_2 > p_1$, so ist hiernach auch $p_2 v_2 > p_1 v_1$, wie es der Wasserstoff schon bei kleinen Drucken zeigt, im Gegensatz zu den übrigen Gasen, bei denen zunächst $p \cdot v$ mit wachsendem Drucke bis zu einem Minimum abnimmt.

Ist $a > 0$; $b = 0$, so wird

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2}\right) \cdot \alpha \quad ,$$

$$\alpha_v = \frac{1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}}{1 - \frac{a}{p_0 v \cdot v_0}} \cdot \alpha \quad , \tag{13}$$

daher

$$\alpha_v > \alpha_p > \alpha \quad .$$

Der Fall $\alpha_v > \alpha_p$ trifft bei allen Gasen zu; nur der Wasserstoff zeigt bei kleineren Drucken das umgekehrte Verhalten; man darf daraus aber nicht

Digitized by Google

schließen, daß, wenn $\alpha_v > \alpha_p$ ist, dann b nahezu Null sei, sondern nur, daß der Einfluß von a gegenüber dem von b vorwiegend ist.

Die Gleichung (10) zeigt, daß a_p mit wachsendem Drucke p_0 wächst, solange $p_0 \cdot v_0^2$ mit wachsendem Drucke abnimmt. Da aber das Produkt $p_0 v_0$, wenn man zunächst vom Wasserstoff absieht, mit wachsendem Drucke bis zu einem Minimum abnimmt, v_0 selbst gleichfalls mit wachsendem Drucke kleiner wird, so wird

$$\frac{a}{p_0 \cdot v_0^2} \text{ und damit auch } \alpha_p$$

mit wachsendem Drucke bis zu sehr hohen Drucken wachsen. Die Beobachtungen von REGNAULT für Luft und Kohlensäure (p. 122), die bis zu einem Drucke von 3,6 m reichen, bestätigen dies. Auch die Beobachtungen von ANDREWS (p. 126 und 127) bestätigen das gewonnene Resultat: die Spannungskoeffizienten wachsen, wenn der Anfangsdruck von 16 bis 33 bezw. 94 Atm. gesteigert wird. Für sehr hohe Drucke erreicht α_p ein Maximum, wie die Versuche von AMAGAT (p. 131) zeigen; in dem Intervall von 0 bis 100° liegt das Maximum für Wasserstoff bei ca. 200 Atm., für Luft, Stickstoff und Sauerstoff zwischen 600 und 1000 Atm.

Nach der Formel (10)

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2}\right) \alpha$$

ist α_p unabhängig von der Temperatur, da a in der VAN DER WAALSschen Formel eine Konstante bezeichnet. Diese Forderung wird für die Gase Wasserstoff, Luft und Stickstoff nach den Versuchen AMAGATS sehr nahe erfüllt (vgl. p. 130), während beim Sauerstoff α_p mit wachsender Temperatur abnimmt. Ebenso verhält sich Äthylen, das auch für α_p eine Abnahme mit wachsender Temperatur zeigt. Es folgt hieraus, daß die Größe a in der Formel von VAN DER WAALS nicht von der Temperatur ganz unabhängig ist.[1] Wir werden auf die Abhängigkeit des Spannungskoeffizienten von der Temperatur in dem Kapitel, welches von der der Vergleichung der Gasthermometer handelt, nochmals zurückkommen.

Die Ausdehnungskoeffizienten α_v zeigen nach der Gleichung (11) eine kompliziertere Abhängigkeit vom Druck als die Spannungskoeffizienten. Solange der Einfluß von a gegenüber b vorherrschend ist, wird α_v mit wachsendem Drucke wachsen; erst wenn der Einfluß von b der stärkere wird, wird α_v mit wachsendem Drucke abnehmen. Nach den Versuchen von ANDREWS (p. 126) wächst der Ausdehnungskoeffizient der Kohlensäure bis zu dem höchsten Drucke, der erreicht wurde, nämlich bis zu 34,5 Atmosphären. AMAGAT hat aber den Druck so weit gesteigert, daß eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Drucke eintrat. Die sämtlichen Zahlen der Tabellen für Kohlensäure und Äthylen auf p. 129 beweisen dies; wenn man den Druck über 75 Atmosphären steigert, werden die Ausdehnungskoeffizienten wieder kleiner. Auch die Gase Luft, Stickstoff und Sauerstoff verhalten sich ganz entsprechend: bei einem bestimmten Druck hat α_v für diese Gase ein Maximum. Nur der Wasserstoff nimmt eine Ausnahmestellung ein, denn der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs nimmt mit wachsendem Drucke langsam ab, ohne ein Maximum von α_v für einen bestimmten Druck zu zeigen. Es entspricht dies der Gleichung (12), in welcher $a = 0$ gesetzt ist; hiernach nimmt α_v mit abnehmendem v_0, also mit wachsendem Drucke, fortwährend ab.

[1] Vgl. hierzu R. CLAUSIUS, WIED. Ann. 9. 337. 1880. F. ROTH, ibid. 11. 1. 1880.

Digitized by Google

Um die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten α_v von der Temperatur zu erkennen, ist in der Gleichung (11) die Größe v durch

$$v = v_0(1 + \alpha_v \cdot t)$$

zu ersetzen.

Dies liefert

$$\alpha_v = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right)}{1 - A \cdot B} \cdot \alpha \quad ,$$

wo

$$A = \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2(1 + \alpha_v \cdot t)} \quad ,$$

$$B = 1 - \frac{b}{v_0}\left(1 + \frac{1}{1 + \alpha_v \cdot t}\right) \quad .$$

Wenn a von Null verschieden ist, so wird A mit wachsender Temperatur kleiner; B wird dagegen mit wachsender Temperatur größer. Hieraus folgt, daß der ganze Nenner von α_v mit wachsender Temperatur sowohl größer, als auch kleiner werden kann, je nachdem der Einfluß von A oder B überwiegt; α_v verhält sich dann umgekehrt wie der Nenner.

Wenn der Anfangsdruck nicht zu groß ist, so hat der Faktor B nur einen geringen Einfluß; in diesem Falle wird, da A mit wachsender Temperatur kleiner wird, auch α_v mit wachsender Temperatur abnehmen. Dies ist von Andrews (p. 126) für Kohlensäure bis zu dem Anfangsdruck von 34,5 Atm. und bis 100° beobachtet; auch Amagat hat bei einem Anfangsdruck von 1 Atmosphäre die Abnahme von α_v mit wachsender Temperatur für schweflige Säure und Kohlensäure in dem Intervall von 0—250° nachgewiesen (p. 127). Für höhere Anfangsdrucke zeigten Kohlensäure und Äthylen bei einer bestimmten Temperatur ein anderes Verhalten: es wächst α_v bis zu einer bestimmten Temperatur und nimmt alsdann wieder ab (p. 129). Für die Gase Wasserstoff, Luft, Stickstoff ist α_v bis zu den höchsten untersuchten Anfangsdrucken von der Temperatur fast unabhängig (vgl. die Versuche von Amagat, p. 128); ein Verhalten, welches darauf beruht, daß einerseits a hier nur klein ist und andererseits der Einfluß von A und B sich nahezu kompensiert.

IV. Vergleichung der Gasthermometer.

Nach der Formel

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2}\right)\alpha \quad ,$$

die sich aus der van der Waalsschen Formel ergibt (vgl. p. 132), ist der Spannungskoeffizient α_p unabhängig von der Temperatur, wenn a nicht von der Temperatur abhängt. Dies gilt nicht bloß für Luft, sondern auch für alle anderen Gase.

Aus seinen Untersuchungen über den Gang verschiedener Gasthermometer (bei konstantem Volumen) hat Regnault[1] geschlossen, daß die Spannungskoeffizienten von Wasserstoff und Kohlensäure unabhängig von der Temperatur sind, wenn die Temperatur nach dem Luftthermometer gemessen wird. Die folgende Tabelle gibt eine Vergleichung zwischen den Angaben des Luftthermometers und der Thermometer, die mit Wasserstoff bezw. Kohlensäure gefüllt sind.

[1] V. Regnault, Mém. de l'Académ. **21**. 185.. 1847.

Digitized by Google

Temperaturangaben des Thermometers mit

Luft	Wasserstoff	Differenz	Luft	Kohlensäure	Differenz	Luft	Kohlensäure	Differenz
0°	0°		0°	0°		0°	0°	
112,37	112,25	+ 0,12	102,63	102,73	− 0,10	108,52	108,39	+ 0,13
141,75	141,91	− 0,16	133,18	133,41	− 0,23	133,52	133,15	− 0,03
185,66	185,78	− 0,12	159,78	160,00	− 0,22	181,84	181,85	− 0,01
185,21	185,29	− 0,08	185,11	185,48	− 0,37	236,09	235,93	+ 0,16
209,45	209,51	− 0,06	210,69	210,80	− 0,11	307,62	307,66	− 0,04
228,87	228,88	− 0,01	241,37	241,44	− 0,07			
277,42	277,41	+ 0,01	267,35	267,45	− 0,10			
325,40	325,21	+ 0,19	298,78	298,86	− 0,08			
			322,80	322,91	− 0,11			
Druck des Gases bei 0° für die vorstehenden Versuche in Millimetern.								
754,22	754,48			741,19			463,82	

Die erste Gruppe der Versuche, die sich auf Luft und Wasserstoff bezieht, zeigt im Maximum eine Differenz von 0,019; die Differenzen sind bald positiv, bald negativ und werden durch Beobachtungsfehler erklärt. Der Spannungskoeffizient des Wasserstoffs ist also unabhängig von der Temperatur.

Die zweite Versuchsgruppe zeigt, daß das Kohlensäurethermometer immer etwas höhere Temperaturen geliefert hat, als das Luftthermometer. Regnault hat als Spannungskoeffizient für Kohlensäure bei diesen Versuchen (Anfangsdruck der Kohlensäure 741,19 mm) 0,003695 eingeführt. Würde man einen etwas größeren Wert für α_p verwenden, so würden die Differenzen bald positiv, bald negativ werden. In der dritten Versuchsreihe, die sich gleichfalls auf Kohlensäure bezieht, ist die Übereinstimmung der beiden Angaben sehr gut; Regnault hat hier (Anfangsdruck der Kohlensäure 463,82 mm) für den Spannungskoeffizienten 0,003682 eingeführt. Regnault schließt aus den Vergleichungen, daß der Spannungskoeffizient der Kohlensäure ebenfalls von der Temperatur unabhängig sei.

Für schweflige Säure erhielt Regnault Spannungskoeffizienten, die mit wachsender Temperatur abnehmen. Indem er zwei Thermometer mit Luft und schwefliger Säure miteinander verglich und aus den Beobachtungen bei 0 und 100° den Spannungskoeffizienten der schwefligen Säure berechnete, ergaben sich folgende Resultate:

Temperaturangaben des Thermometers mit

Luft	schwefliger Säure	Differenz	Luft	schwefliger Säure	Differenz
0°	0°		0°	0°	
98,12	98,12	0,00	97,56	97,56	0,00
102,45	102,38	+ 0,07	137,24	136,78	+ 0,46
185,42	184,20	+ 1,22	195,42	194,21	+ 1,21
257,17	254,93	+ 2,16	228,16	226,59	+ 1,57
299,90	297,18	+ 2,72	229,38	227,65	+ 1,73
310,31	307,41	+ 2,98	260,84	258,75	+ 2,09
			320,68	317,73	+ 2,95
	Druck bei 0°			Druck bei 0°	
	751,47 mm			588,70 mm	

Die Differenzen der beiden Thermometer wachsen mit wachsender Temperatur. Regnault hat für die erste Versuchsreihe die mittleren Spannungskoeffizienten berechnet zwischen 0° und den entsprechenden Temperaturen.

Digitized by Google

Spannungskoeffizient der schwefligen Säure.

zwischen den Temperaturen	α_p	zwischen den Temperaturen	β_p
0 und 98,12°	0,0038251	102,45 und 185,45°	0,003769
0 „ 102,45	38225	102,45 „ 257,17	3771
0 „ 185,42	37999	102,45 „ 299,30	3773
0 „ 257,17	37923	102,45 „ 310,31	3771
0 „ 299,90	37913		
0 „ 310,31	37893		

Nach dieser Berechnung nimmt der mittlere Spannungskoeffizient von 0,003825 bis auf 0,003789 ab, wenn von 0° ausgehend, die zweite Temperatur von 98 bis 310° wächst.

VAN DER WAALS hat aber gezeigt, daß diese Abnahme von α_p keinen Widerspruch gegen seine Gleichung begründen kann, nach der α_p unabhängig von der Temperatur sein soll. Denn die Werte, welche REGNAULT für α_p erhielt, beziehen sich nicht auf eine konstante Gasmenge und sind deshalb nicht vergleichbar. Während nämlich das Gasthermometer, welches die schweflige Säure enthält, von 0 auf 100° erwärmt wird, löst sich ein Teil des an den Gefäßwänden kondensierten Gases los; hierdurch ist bei 100° mehr wirksam als bei 0°, und daher muß der Spannungskoeffizient zwischen 0 und 100° größer gefunden werden, als ohne eine solche Loslösung des kondensierten Gases geschehen wäre. Bei weiterer Erwärmung über 100° löst sich nur mehr wenig Gas von den Wänden ab und deshalb wird der Spannungskoeffizient kleiner gefunden. Bezeichnet man mit p_0, p_1, p_2 drei Drucke, die den Temperaturen o_0, t_1, t_2 entsprechen, so hat man:

$$p_1 = p_0(1 + \alpha_1 \cdot t_1) \quad ,$$
$$p_2 = p_0(1 + \alpha_2 \cdot t_2 \quad .$$

Daher

$$p_2 - p_1 = p_0(\alpha_2 t_2 - \alpha_1 t_1) = p_0 \beta_p \cdot (t_2 - t_1)$$

oder

$$\beta_p = \frac{\alpha_2 t_2 - \alpha_1 t_1}{t_2 - t_1} \quad .$$

Berechnet man nach dieser Formel die Spannungskoeffizienten β_p, indem man in jedem Falle $t_1 = 102{,}45$ setzt, so erhält man die Werte, welche in der vierten Vertikalreihe der obigen Tabelle angegeben sind. Wie man sieht, zeigt β_p keinen ausgesprochenen Gang mit der Temperatur mehr; die Werte steigen und fallen und sind sämtlich kleiner als die von REGNAULT berechneten α_p. VAN DER WAALS hat gezeigt, daß unter Berücksichtigung der oben genannten Eigenschaft der schwefligen Säure auch die Temperaturangaben des Schwefelsäurethermometers mit denen des Luftthermometers gut übereinstimmen.

Dagegen zeigen die Versuche von ANDREWS (p. 126) für Kohlensäure, daß der Spannungskoeffizient mit wachsender Temperatur abnimmt, wenn der Anfangsdruck bedeutend größer als eine Atmosphäre ist. Ist z. B. der Anfangsdruck bei 0° gleich 21,48 Atmosphären, so ist der Spannungskoeffizient

zwischen 0° und 6,5° gleich 0,00537
„ 0 „ 64 „ 524

Nach diesen Versuchen ist die Größe a in der Gleichung von VAN DER WAALS:

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha \quad ,$$

Digitized by Google

nicht für alle Gase unabhängig von der Temperatur. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß auch bei der Kohlensäure eine Oberflächenverdichtung, deren Größe mit der Temperatur abnimmt, dazu beigetragen hat, die Veränderung des Spannungkoeffizienten herbeizuführen.

Nach den Versuchen REGNAULTS zeigen die Gasthermometer, die bei konstantem Volumen durch eine Druckänderung des Gases die Temperatur messen, wenn der Anfangsdruck eine Atmosphäre nicht übersteigt, unter gleichen Umständen übereinstimmende Werte, gleichgültig, ob das Thermometer mit Luft oder Wasserstoff, oder Kohlenstoff gefüllt ist. Dies ist indessen nach neueren Versuchen nicht zutreffend.

CHAPPUIS[1] bestimmte die Temperaturen mit einem Wasserstoffthermometer und fand für die Spannungskoeffizienten von Stickstoff und Kohlensäure folgende Werte (der Anfangsdruck überschritt nicht 1 m Quecksilber):

	Mittlerer Spannungskoeffizient	
	Stickstoff	Kohlensäure
zwischen 0 und + 20°	0,00367641	0,00373275
„ 0 „ + 40°	567	3029
„ 0 „ +100°	466	2477

Die Zahlen zeigen, daß die Spannungskoeffizienten des Stickstoffs und der Kohlensäure mit wachsender Temperatur abnehmen.

Berechnet man aus den vorstehenden Zahlen die Temperaturangaben des Stickstoff- und des Kohlensäurethermometers, indem man die mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0 und 100° einführt und diese als konstant ansieht, so findet man:

Temperaturangaben des Thermometers mit		
Wasserstoff	Stickstoff	Kohlensäure
0°	0,000	0,000
20	20,009	20,048
40	40,011	40,059
100	100,000	100,000

Die Differenzen zwischen den Angaben des Wasserstoffs und der Luftthermometers sind auf direktem Wege erhalten, und zwar aus den Vergleichungen beider Thermometer mit einem Quecksilberthermometer.[2] Das Resultat ist folgendes:

Temperaturangaben des Thermometers mit			
Wasserstoff	Luft	Wasserstoff	Luft
0°	0	60°	60,007
10	10,007	70	70,005
20	20,010	80	80,005
30	30,010	90	90,002
40	40,010	100	100,000
50	50,009		

[1] M. P. CHAPPUIS, Trav. et Mém. du Bureau internat. **6.** 1888; Beibl. **13.** 70. 1889. — [2] FR. GRÜTZMACHER, WIED. Ann. **68.** 771. 1899. Die Vergleichung zwischen dem Luftthermometer und dem Quecksilberthermometer aus dem Glase 16^{III} rührt von H. F. WIEBE und A. BÖTTCHER (Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 233. 435. 1900), die Vergleichung zwischen dem Wasserstoffthermometer und demselben Quecksilberthermometer von K. SCHEEL (WIED. Ann. **58.** 168. 1896) her.

Digitized by Google

Nach diesen Resultaten ist anzunehmen, daß entgegen den Beobachtungen REGNAULTS die Gasthermometer mit Wasserstoff, Luft und Kohlensäure auch oberhalb 100° Differenzen in den Temperaturangaben zeigen werden. Die Beobachtungen gehen nicht weiter als 100°.

Jedenfalls ergibt sich aus den Beobachtungen von CHAPPUIS und den Resultaten GRÜTZMACHERS, daß man exakter Weise nicht kurzweg von der Temperatur nach dem Gasthermometer sprechen kann, sondern daß man sich über das Gas entscheiden muß, mit welchem das Thermometer gefüllt sein soll. Nach internationaler Übereinkunft hat man den Wasserstoff als Füllung bestimmt und die nach einem solchen Thermometer definierte Temperatur heißt die Temperatur nach dem Wasserstoffthermometer. Ist der Druck des Wasserstoffs bei 0° gleich p_0, bei t^0 gleich p_t und wird der Spannungskoeffizient des Wasserstoffs durch die Gleichung

$$\alpha_p = \frac{p_{100} - p_0}{p_0 \cdot 100}$$

definiert, so hat man für die gesuchte Temperatur nach dem Wasserstoffthermometer

$$t = \frac{p_t - p_0}{p_0 \cdot \alpha_p} \,.$$

Wie aber CHAPPUIS[1] gezeigt hat, darf man bei sehr hohen Temperaturen Wasserstoff nicht als Füllung des Thermometers anwenden, weil dasselbe auf die Gefäßwand einwirkt; CHAPPUIS benutzte deshalb Stickstoff und fand, daß das Stickstoffthermometer gegenüber dem Wasserstoffthermometer bei 445° nur eine Differenz von 0,04 zeigte.

Vergleichung der Flüssigkeitsthermometer mit dem Wasserstoff- und dem Luftthermometer.

Von A. WINKELMANN.

1. Quecksilberthermometer.

Eine Vergleichung des Quecksilberthermometers mit dem Luftthermometer hat gezeigt, daß beide unter gleichen Umständen nicht dieselbe Temperatur zeigen, sondern daß das Luftthermometer bald höher als das Quecksilberthermometer zeigt, bald niedriger. Ausgenommen sind natürlich die beiden festen Punkte 0° und 100°.

Beim Quecksilberthermometer geschieht die Messung der Temperatur durch die scheinbare, nicht durch die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers hängt ab von der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und der Ausdehnung des Glases. Daher kommt es, daß verschiedene Quecksilberthermometer nur dann einen übereinstimmenden Gang in ihren Temperaturangaben aufweisen können, wenn sie aus dem gleichen Glase verfertigt sind.

---

[1] M. P. CHAPPUIS (Phil. Mag. **50**. 433. 1900). Über die Messung hoher Temperaturen mit Hilfe von Gasthermometern siehe ferner L. HOLBORN und W. WIEN, WIED. Ann. **47**. 107. 1892.

Digitized by Google

Bei dem Luftthermometer (konstantes Volumen) wird die Temperaturmessung aus der Druckänderung der Luft abgeleitet. Da das Gefäß des Thermometers sich mit wachsender Temperatur ausdehnt und auf die hierdurch bedingte Volumvergrößerung der Luft Rücksicht zu nehmen ist, so ist die aus der Drucksteigerung berechnete Temperatur allerdings abhängig von dem Werte, den man für den Ausdehnungskoeffizienten des Thermometergefäßes einführt. Infolgedessen muß dieser Wert genau bestimmt werden. Die Änderungen dieses Wertes mit der Temperatur haben aber nur einen geringen Einfluß auf das Resultat, weil der Spannungskoeffizient der Luft etwa 150 mal größer ist als der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Um die Temperaturangaben des Quecksilberthermometers mit dem Gasthermometer vergleichen zu können[1], sei beim Quecksilberthermometer das

Volumen des Gefäßes bis zum Teilstrich l_0 bei 0_0 gleich V_0,
" " Quecksilbers bei 0^0 sei ebenfalls " V_0.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers zwischen 0 und T_0 (gemessen nach dem Gasthermometer) sei

$$Q_T = Q_0 + q \cdot T \quad ,$$

der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Glases zwischen 0^0 und T sei

$$G_T = G_0 + g \cdot T \quad .$$

Wenn das Thermometer seiner ganzen Länge nach in Dampf von 100^0 gebracht wird so ist das in das Meßrohr oberhalb l_0 eintretende Quecksilbervolumen bei 100^0

$$V_0(1 + Q_{100} \cdot 100) - V_0(1 + G_{100} \cdot 100) = V_0(Q_{100} - G_{100})\,100.$$

Dieses Volumen ist gleich dem Volumen des Meßrohres zwischen den Teilstrichen l_0 und l_{100} bei 100^0, wenn das Quecksilber bei 100^0 bis l_{100} gestiegen ist. Bezeichnet man das Volumen zwischen zwei Teilstrichen des Meßrohres bei 0^0 mit v_0, so hat man deshalb

$$V_0(Q_{100} - G_{100})\,100 = v_0(l_{100} - l_0)(1 + G_{100} \cdot 100) \quad .$$

Entsprechend hat man bei der Temperatnr T (nach dem Gasthermometer gemessen).

$$V_0(Q_T - G_T)\,T = v_0(l_T - l_0)(1 + G_T \cdot T) \quad .$$

Die Messung der Temperatur t des Quecksilberthermometers beruht auf der Proportion

$$t : 100 = (l_T - l_0) : (l_{100} - l_0) \quad .$$

Dies liefert

$$t = \left(\frac{l_T - l_0}{l_{100} - l_0}\right) 100 = T \cdot \frac{(Q_T - G_T)(1 + G_{100} \cdot 100)}{(Q_{100} - G_{100})(1 + G_T \cdot T)} \quad .$$

Daher wird

$$T - t = T\left[1 - \frac{[(Q_0 - G_0) + (q - g)\,T]\,[1 + 100\,G_0 + 100^2 \cdot g]}{[(Q_0 - G_0) + (q - g)\,100]\,[1 + T \cdot G_0 + T^2\,g]}\right] \quad .$$

Diese Korrektion $(T - t)$ ist zu der Ablesung des Quecksilberthermometers behufs Reduktion auf das Gasthermometer hinzuzufügen. Man sieht unmittelbar, daß $T - t$ gleich Null wird, sowohl wenn $T = 0$, also auch wenn $T = 100$ gesetzt wird, wie es ja auch sein muß. Für andere Temperaturen hängt die Korrektur wesentlich von der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase ab.

[1] Vgl. Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **1.** 6. 1894; ferner M. THIESEN, Metron. Beiträge **3.** 1881.

Digitized by Google

Würde man die Koeffizienten Q_T^F und G_T in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur genau kennen, so könnte man nach der letzten Gleichung die Differenz $T - t$ berechnen. Diese genaue Kenntnis ist aber nicht vorhanden und deshalb bleibt nur übrig durch eine experimentelle Vergleichung $(T - t)$ zu ermitteln.[1] Da ferner die verschiedenen Gläser nicht nur verschiedene mittlere Ausdehnungskoeffizienten besitzen, sondern auch die Abhängigkeit dieses Koeffizienten von der Temperatur mit dem Glase selbst variiert, so ist eine Vergleichung nur für die benutzte Glassorte von Bedeutung. Es möge deshalb genügen, von den älteren Bestimmungen nur wenige Angaben zu machen.

RECKNAGEL[2] hat eine Vergleichung eines Quecksilberthermometers aus gewöhnlichem Natronglas mit dem JOLLYschen Luftthermometer unterhalb 100° durchgeführt und folgende Resultate erhalten:

Temperatur des Luftherm. T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
des Quecksilberthermometers t	0	10,08	20,14	30,18	40,20	50,20	60,18	70,14	80,10	90,05	100
Differenz $T - t$	0	−0,08	−0,14	−0,18	−0,20	−0,20	−0,18	−0,14	−0,11	−0,05	0

REGNAULT[3] hat Quecksilberthermometer verschiedenen Glases oberhalb 100° mit dem Luftthermometer verglichen. Die chemische Zusammensetzung der Gläser ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Kristall von Choisly-le-Roy	34% Bleioxyd;	54% Kieselsäure;	8% Kali;	2% Natron.
Ordinäres Glas	17% Natron;	70% „	2% „	9% „
Grünes Glas	12% „	69% „	2% „	14% „
Schwedisches Glas . . .	2% „	71% „	19% „	10% „

Vergleichung der Thermometer nach REGNAULT.

Temperatur T des Luftthermometers	Quecksilberthermometer aus Kristall von Choisly-le-Roy	ordinärem Glas	grünem Glas	schwedischem Glas
	Differenz $(T - t)$			
100°	0	0	0	0
150	− 0,40	+ 0,20	− 0,30	− 0,15
200	− 1,25	+ 0,30	− 0,80	− 0,50
250	− 3,00	− 0,05	− 1,85	− 1,44
300	− 5,72	− 1,08		
350	− 10,50	− 4,00		

Wie man aus vorstehender Tabelle sieht, zeigen sämtliche Quecksilberthermometer höher als das Luftthermometer; nur das Thermometer aus ordinärem Glase zeigt bis 250° niedriger.

In der neueren Zeit sind die Quecksilberthermometer aus Jenenser Normalglas sehr genau untersucht. Die Resultate[4] sind in der folgenden Tabelle angegeben, T_L bedeutet die Temperatur des Luftthermometers.

[1] Vgl. übrigens weiter unten. — [2] V. RECKNAGEL, POGG. Ann. **123.** 115. 1864. — [3] V. REGNAULT, Mém. de l'Academ. **21.** 239. 1847. — [4] H. F. WIEBE und A. BÖTTCHER, Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 233. 1890; WIED. Ann. **68.** 769. 1899 in der Arbeit von FR. GRÜTZMACHER. Ferner siehe: M. P. CHAPPUIS, Travaux et Mémoires du Bur. intern. **6.** 1888, wo eine Untersuchung von Quecksilberthermometern aus TONNELOTschem Glase ausführlich behandelt wird.

Digitized by Google

Temperatur t d. Quecksilberthermometers aus Jenenser Normalglas [1]	Differenz $T_L - t$	Temperatur t d. Quecksilberthermometers aus Jenenser Normalglas	Differenz $T_L - t$	Temperatur t d. Quecksilberthermometers aus Jenenser Normalglas	Differenz $T_L - t$
− 20°	+ 0,158	100°	0,00	200°	− 0,038
− 10	+ 0,067	110	+ 0,028	210	− 0,113
0	0,000	120	+ 0,053	220	− 0,208
+ 10	− 0,049	130	+ 0,074	230	− 0,325
20	− 0,083	140	+ 0,090	240	− 0,466
30	− 0,103	150	+ 0,098	250	− 0,632
40	− 0,110	160	+ 0,097	260	− 0,825
50	− 0,107	170	+ 0,084	270	− 1,048
60	− 0,096	180	+ 0,059	280	− 1,301
70	− 0,078	190	+ 0,019	290	− 1,588
80	− 0,054	200	− 0,038	300	− 1,908
90	− 0,028				
100	0,000				

Mittels dieser Werte läßt sich daher ein Thermometer aus Jenenser Normalglas, welches kalibriert und korrigiert ist, auf die Angabe des Luftthermometers zurückführen; den beobachteten Werten t ist $(T - t)$ hinzuzufügen. Zeigt also das Quecksilberthermometer z. B. 50°, so ist die Temperatur nach dem Luftthermometer 49,893°. — Das Quecksilberthermometer aus TONNELOTschem Glase zeigt zwischen 0 und 100° gegenüber dem Stickstoffthermometer nach CHAPPUIS ähnliche Abweichungen.

Temperatur t des Quecksilberthermometers aus TONNELOTschem Glas	Differenz $T_N - t$	Temperatur t des Quecksilberthermometers aus TONNELOTschem Glas	Differenz $T_N - t$
− 20°	+ 0,159	40°	− 0,097
− 10	+ 0,067	50	− 0,097
0	0,000	60	− 0,085
+ 10	− 0,046	70	− 0,071
20	− 0,075	80	− 0,052
30	− 0,091	90	− 0,029
		100	0,000

Eine Vergleichung der hauptsächlich in Gebrauch befindlichen Quecksilberthermometer mit dem Wasserstoffthermometer zwischen 0 und 100° ist von K. SCHEEL[2] angegeben.

Grad	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{\text{verre dur}}$	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{16^{\text{III}}}$	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{59^{\text{III}}}$
0	0,000	0,000	0,000
10	− 0,051	− 0,056	− 0,024
20	− 0,085	− 0,093	− 0,035
30	− 0,102	− 0,113	− 0,038
40	− 0,107	− 0,120	− 0,034
50	− 0,103	− 0,116	− 0,026
60	− 0,090	− 0,103	− 0,016
70	− 0,072	− 0,083	− 0,008
80	− 0,050	− 0,058	− 0,001
90	− 0,026	− 0,030	+ 0,002
100	0,000	0,000	0,000

[1] Die Zusammensetzung dieses Glases (16^{III}) siehe p. 28. — [2] K. SCHEEL, WIED. Ann. 58. 168. 1896.

Digitized by Google

Nach dieser Tabelle zeigt das Jenaer Borosilikatglas 59^{III} die geringste Differenz gegenüber dem Wasserstoffthermometer.

Für das Quecksilberthermometer aus dem Glase 59^{III} ist die Vergleichung mit den Gasthermometern auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt. Zunächst hat LEMKE[1] die Vergleichung mit dem Luftthermometer bis 200° ausgeführt; das Resultat ist folgendes:

Grad nach dem Luftthermometer	$t_{Luft} - t_{59^{III}}$	Grad nach dem Luftthermometer	$t_{Luft} - t_{59^{III}}$
100	0,00	160	− 0,19
110	0,00	170	− 0,28
120	− 0,02	180	− 0,39
130	− 0,04	190	− 0,52
140	− 0,08	200	− 0,67
150	− 0,13		

Ferner hat A. MAHLKE[2] die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in dem Glase 59^{III} bestimmt und zwar bis zur Temperatur von 500° gemessen mit dem Luftthermometer; hieraus läßt sich die Korrektion für das Quecksilberthermometer aus diesem Glase ableiten. MAHLKE erhielt folgende Resultate:

Grad nach dem Luftthermometer	$t_{Luft} - t_{59^{III}}$	Grad nach dem Luftthermometer	$t_{Luft} - t_{59^{III}}$
0	0,0	375	− 10,4
100	0,0	400	− 12,3
200	− 0,4	425	− 15,7
300	− 4,1	450	− 19,1
325	− 5,9	475	− 23,0
350	− 8,1	500	− 27,8

Man sieht aus diesen Zahlen, bis zu welchen großen Differenzen die Zahlen anwachsen. Wenn das Quecksilberthermometer 527,8° zeigt, ist die Temperatur nach dem Luftthermometer nur 500°.

Die thermische Nachwirkung im Quecksilberthermometer und deren Berücksichtigung, sowie der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Größe der thermischen Nachwirkung, ist bereits p. 28 ff. behandelt. Wir wollen hier noch hinzufügen, daß die Physikalisch-Technische Reichsanstalt Prüfungen und Vergleichungen der Quecksilberthermometer mit dem Wasserstoffthermometer und dem Luftthermometer auf Verlangen durchführt.

2. Toluol-, Alkohol- und Petrolätherthermometer.

Zur Messung tieferer Temperaturen wurden früher fast ausschließlich Alkoholthermometer benutzt. Eine genauere Untersuchung ergab aber, daß diese Thermometer unter sich starke Unterschiede zeigten und daß der Alkohol als thermometrische Substanz überhaupt wenig geeignet ist.[3] Der verschiedene Wassergehalt des Alkohols bedingt nämlich beträchtliche Unterschiede bei verschiedenen Instrumenten; ferner gestattet der Alkohol die Bestimmung des Fixpunktes bei 100° nicht unmittelbar, da er schon bei einer tieferen Temperatur siedet; endlich nimmt die Zähigkeit des Alkohols mit abnehmender Temperatur rasch zu,

[1] H. LEMKE, Ztschr. f. Instrumentenk. **19**. 33. 1899. FR. GRÜTZMACHER, WIED. Ann. **68**. 772. 1899. — [2] A. MAHLKE, WIED. Ann. **53**. 965. 1894. — [3] Vgl. p. 35 dieses Bandes.

Digitized by Google

wodurch die Benetzung der Wände bei verschiedenen Temperaturen sich bedeutend ändert. — Dagegen hat sich das bei 110° siedende Toluol als sehr zweckmäßig erwiesen. Verschiedene Toluolthermometer, die in gleicher Weise konstruiert waren, stimmten bis −70° nach den Untersuchungen von P. CHAPPUIS[1] bis auf einige Hundertstel Grad überein. Gegenüber dem Wasserstoffthermometer zeigten sie aber starke Unterschiede, sodaß bei −70° das Toluolthermometer um mehr als 13° zu hoch zeigt.

Die folgende Tabelle gibt nach den Beobachtungen von CHAPPUIS eine Vergleichung des Wasserstoffthermometers mit dem Toluol- und Alkoholthermometer:

Temperatur T des Wasserstoffthermometers	Temperatur t des Thermometers mit		
	Tolul	Alkohol rektifiziert	Alkohol a. d. Handel
0°	0°	0°	0°
− 10	− 8,54	− 9,31	− 9,44
− 20	− 16,90	− 18,45	− 18,71
− 30	− 25,10	− 27,44	− 27,84
− 40	− 33,15	− 36,30	− 36,84
− 50	− 41,08	− 45,05	− 45,74
− 60	− 48,90	− 53,71	− 54,55
− 70	− 56,63	− 62,31	− 63,31

Die Temperatur t des Toluolthermometers läßt sich durch die empirische Formel

$$t = 0,863109\,T + 9,704929 \times 10^{-4}\,T^2 + 2,81924 \times 19^{-6}\,T^3$$

berechnen, wenn T die Temperatur des Wasserstoffthermometers angibt; die Formel gilt bis −70°.

Da in neuerer Zeit durch flüssige Luft sich leicht bedeutend tiefere Temperaturen als −70° erreichen lassen, hat man sich bemüht, Flüssigkeiten zu finden, deren Erstarrungspunkt sehr tief liegt und die sich als thermometrische Flüssigkeit eignen. Die Auswahl hierfür ist sehr gering[2]; als die zweckmäßigste Flüssigkeit ergab sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das man als Petroläther bezeichnete.[3] Die Ausdehnung dieser Flüssigkeit wächst sehr stark mit wachsender Temperatur.

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und t°	t	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen t und t', bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit	t	t'
0,00111	−180°	0,00104	−188°	− 80°
121	− 80	112	− 80	− 50
135	− 50	125	− 50	± 0
145	+ 22,7	145	± 0	+ 22,7
147	+ 26	158	+ 22,7	+ 30,7
148	+ 30,7			

Da der Petroläther keine einheitliche Substanz, haben die mitgeteilten Ausdehnungskoeffizienten nur einen beschränkten Wert; infolgedessen ist es notwendig, daß jedes Thermometer mit Petroläther für sich untersucht und an das Wasserstoffthermometer angeschlossen werde.[4]

[1] M. P. CHAPPUIS, Arch. des sc. phys. et nat. (3) **28**. 293. 1892; Beibl. **17**. 538. 1893. — [2] Vgl. L. HOLBORN und W. WIEN, WIED. Ann. **59**. 226. 1896, wo die Schmelzpunkte für Ammoniak (− 78,8), Toluol (− 102), Ameisensaures Methyl (− 107,5), Schwefelkohlenstoff (− 112,8), Äther (− 117,6), Bromäthyl (− 129,5) angegeben sind. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **59**. 463. 1897. — [4] L. HOLBORN, DRUDES Ann. **6**. 255. 1901.

Digitized by Google

Vorteilhafter als Petroläther läßt sich das technische Pentan als thermometrische Substanz für tiefe Temperaturen verwenden, wie R. ROTHE[1] bewiesen hat; denn es zeigte keine Unregelmäßigkeiten in der Kuppenbildung oder Trübungen in der Kapillare, wie dies beim Petroläther vorkommt. Die scheinbare Ausdehnung des technischen Pentans in dem Glase 59^{III} war folgende:

$$v_t = v_0 (1 + 1{,}39 \cdot 10^{-3} t + 1{,}33 \cdot 10^{-6} t^2 \quad ,$$

eine Gleichung, die bis -187^0 gültig ist.

Temperaturbestimmung mit Hilfe von Thermoströmen und durch Messung von Widerstandsänderungen.

Von A. WINKELMANN.

1) Haben die zwei Lötstellen eines Thermoelements eine Temperaturdifferenz, so besitzt das Thermoelement eine elektromotorische Kraft[2], deren Größe durch die Gleichung

$$E_{t_1, 2} = (t_1 - t_2) [a + b (t_1 + t_2)]$$

dargestellt werden kann, wenn t_1 und t_2 die Temperaturen der beiden Lötstellen und a sowie b Konstanten sind. Die Zahlenwerte von a und b sind für verschiedene Metallkombinationen verschieden; a ist immer positiv, b kann positiv und negativ sein. Ist b negativ, so wird

$$a + b (t_1 + t_2)$$

für eine bestimmte Größe $(t_1 + t_2)$ gleich Null und damit die elektromotorische Kraft selbst zu Null. Eine solche Kombination, bei der b negativ ist, wie zum Beispiel Silber–Eisen, läßt sich für große Temperaturdifferenzen der Lötstellen nrcht verwenden.

2) Der Widerstand der Metalle nimmt mit wachsender Temperatur zu. Bezeichnet man den Widerstand bei der Temperatur t mit w_t, so kann man setzen:

$$t_2 - t_1 = A (w_{t_2} - w_{t_1}) + B (w_{t_2}{}^2 - w_{t_1}{}^2) \quad .$$

Ermittelt man deshalb bei verschiedenen Temperaturen den Widerstand eines Metalldrahtes und kennt man die eine Temperatur t_1, so liefert die obige Gleichung die Temperatur t_2.

Die Bedeutung der eben kurz skizzierten Methoden der Temperaturmessung liegt darin, daß sie 1) viel kleinere Temperaturdifferenzen zu messen gestatten, als nach einer anderen Methode möglich ist, 2) in bequemer Weise die Messung sehr niedriger und sehr hoher Temperaturen erlauben, die anderweitig nur mit dem Gasthermometer gemessen werden können, 3) wegen der kleinen Ausdehnung der Thermoelemente Messungen ermöglichen, die sich nicht in anderer Weise machen lassen.

1. Messung kleiner Temperaturdifferenzen.

Die Messung sehr geringer Temperaturdifferenzen, wie sie besonders bei der Untersuchung der Wärmestrahlung vorkommen, läßt sich sowohl mit Hilfe von Thermoelementen bezw. mit einer Kombination solcher, der Thermosäule, ausführen, als auch mit Hilfe von Widerstandsmessungen. Da letztere eine größere

---

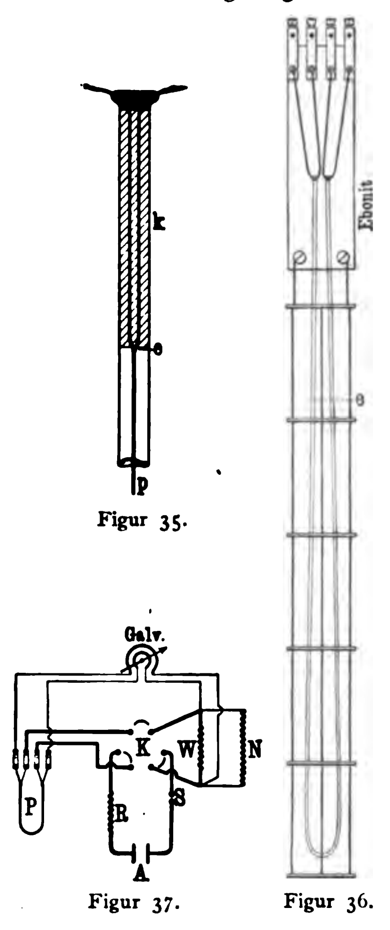
[1] R. ROTHE, Ztschr. f. Instrumentenk. **22**. 192. 1902. — [2] Vgl. den Artikel „Thermoelektrizität“.

Digitized by Google

Empfindlichkeit zulassen, wird die Thermosäule bei genauen Messungen kaum noch benutzt. Die Methode, mit Hilfe von Widerstandsbestimmungen Temperaturänderungen zu messen, wurde zuerst von SVANBERG[1] angegeben, aber erst durch LANGLEY[2] weiter ausgebildet; das benutzte Instrument erhielt von LANGLEY den Namen „thermische Wage" und „Bolometer". Die Empfindlichkeit einer bolometrischen Anordnung ist durch die Dimensionen des Bolometers und durch das in Anwendung gebrachte Galvanometer bestimmt. Es ist PASCHEN[3] gelungen, die Empfindlichkeit so weit zu steigern, daß noch eine Temperaturdifferenz am Bolometer von 10^{-6} Celsiusgrad zu erkennen war. Eine genaue Beschreibung und Untersuchung des Bolometers findet sich in einer Arbeit von LUMMER und KURLBAUM.[4] Die Platinstreifen des von diesen Forschern benutzten Bolometers waren 32 mm lang, 1 mm breit und nur 0,001 mm dick; auf der einen Seite wird der Platinstreifen, um sein Absorptionsvermögen möglichst groß zu machen, berußt.

Bei kleinen Temperaturdifferenzen kann man mit genügender Genauigkeit die elektromotorische Kraft eines Thermoelements proportional der Temperaturdifferenz der Lötstellen setzen, ebenso ist die Widerstandsänderung proportional der Temperaturdifferenz, durch welche die Änderung hervorgerufen ist. Bezüglich der weiteren Angaben sei auf den Artikel „Wärmestrahlung" hingewiesen.

In neuerer Zeit ist von W. JAEGER und H. v. STEINWEHR[5] ein Platinwiderstandsthermometer konstruiert worden, das sich besonders für kalorimetrische Untersuchungen eignet und eine größere Genauigkeit gewährt, als die Quecksilberthermometer. Der zu diesem Platinthermometer benutzte Platindraht hatte etwa 0,01 mm² Querschnitt und eine Länge von 30 cm, sodaß sein Widerstand etwa 4,5 Ohm betrug. Die Enden des Platindrahtes, der in ein dünneres, in der Mitte umgebogenes, Glasröhrchen eingeschlossen ist, sind an isolierte Kupferdrähte *K* angelötet (Figur 35). Diese Kupferdrähte sind in die Mitte zusammengelegt und endigen in vier Schrauben (Figur 36 und 37), von denen das eine Paar zur Stromzuführung, das andere Paar zur Potentialabnahme dient. Das Glasrohr, das die Kupferdrähte einschließt, ist von oben her bis zu der Lötstelle *e* mit Schwefel vollgegossen. Zum Schutze gegen äußere Eingriffe ist der Apparat mit einem Metallkäfig umgeben und wird bei kolorimetrischen Versuchen so tief in das Wasser eingetaucht, daß die Lötstellen sich etwa 10 cm unterhalb der Wasseroberfläche befinden. Die Widerstandsmessung, deren Anordnung in Figur 37 skizziert ist, geschah unter Verwendung der F. KOHLRAUSCHschen Methode des übergreifenden Nebenschlusses mit Hilfe eines



Figur 35. Figur 37. Figur 36.

[1] SVANBERG, POGG. Ann. **84**. 411. 1851. SVANBERG konnte eine Temperaturdifferenz von 0,0016 Celsius nachweisen. — [2] S. P. LANGLEY, Proc. Am Acad. of arts and Sc. **16**. 1881; Beibl. **5**. 191. 1881. — [3] F. PASCHEN, WIED. Ann. **48**. 286. 1893. — [4] O. LUMMER u. F. KURLBAUM, WIED. Ann. **46**. 204. 1892. — [5] W. JÄGER und H. v. STEINWEHR, Deutsche physik. Gesellsch. 1903. p. 353.

Digitized by Google

Differentialgalvanometers. Einer Temperaturänderung von $0{,}005^0$ entsprach ein Galvanometerausschlag von einem Skalenteil.

Um das Platinthermometer zu eichen, wurde zunächst der Widerstand bei 0^0 und 100^0 bestimmt und dann bei mehreren zwischen 0^0 und 100^0 liegenden Temperaturen eine Vergleichung mit einem Normalquecksilberthermometer vorgenommen. Für den Widerstand als Funktion der Temperatur ergab sich in dieser Weise eine Formel von der Form:

$$w_t = w_0(1 + at - b \cdot t^2) \quad .$$

Die Temperatur p, die das Platinthermometer bei der Temperatur t angibt, liefert die Gleichung:

$$p = \frac{w_t - w_0}{\frac{w_{100} - w_0}{100}} = \frac{at - bt^2}{a - b \cdot 100} \quad .$$

Die Temperaturdifferenz $p - t$ des Platinthermometers und des Wasserstoffthermometers ist deshalb gleich:

$$p - t = \frac{b \cdot 100}{a - b \cdot 100}\left(t - \frac{t^2}{100}\right) \quad .$$

Diese Differenz wird, wie es auch sein muß, für $t = 0$ und für $t = 100$ gleich Null. Für das benutzte Platinthermometer war

$$a = 0{,}0039648$$
$$b = 0{,}0000005835 \quad .$$

Hiermit wird

$$p - t = 0{,}01493\left(t - \frac{t^2}{100}\right) \quad .$$

Diese Differenz wird bei 50^0 zu einem Maximum und erreicht hier den Wert $0{,}373^0$.

Die Resultate der mit dem beschriebenen Platinthermometer vorgenommenen Messungen zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Wassers zeigten eine sehr große Übereinstimmung, da die Abweichung der einzelnen Versuche vom Mittelwert nur 0,0002 dieses Wertes betrugen.

2. Messung hoher Temperaturen.

Zur Messung hoher Temperaturen ist in neuerer Zeit besonders das zuerst von LE CHATELIER[1] angegebene Thermoelement verwendet. Dasselbe besteht aus reinem Platin und einer Legierung von Platin und $10\,^0/_0$ Rhodium. Um aus der elektromotorischen Kraft eines solchen Thermoelements die Temperatur der zweiten Lötstelle genau ermitteln zu können, wurde dasselbe von HOLBORN und WIEN[2] mit dem Luftthermometer verglichen. Diese Vergleichung reichte bis 1400^0. Als Gefäß des Luftthermometers wurde Porzellan benutzt, welches von außen glasiert war; ein solches Gefäß bleibt dicht, wenn der Druck im Innern nicht größer als der äußere atmosphärische Druck wird. Es ist dies darin begründet, daß die äußere Glasur, welche wahrscheinlich das Dichtsein allein bedingt, bei etwa 1000^0 erweicht und bei noch höherer Temperatur flüssig wird. Wenn nun der Innendruck den äußeren Druck übersteigt, so wird die Glasur durchbrochen, während im umgekehrten Falle die Glasur durch den

[1] H. LE CHATELIER, Journ. de Phys. (2) **6**. 26. 1887. Derselbe verglich das Thermoelement mit einer Reihe von Schmelztemperaturen. — [2] L. HOLBORN und W. WIEN, WIED. Ann. **47**. 107. 1892.

Digitized by Google

äußeren Überdruck in die Porzellanmasse gedrängt wird, wo sie bald genügenden Widerstand findet und so das Nachdringen von Luft in das Innere des Gefäßes verhindert. Um die Temperatur des Thermoelements sicher derjenigen des Luftthermometers gleich zu machen, war das Thermoelement mitten in dem Gefäß des Luftthermometers angebracht. Es war hierzu das Gefäß des Luftthermometers an den gegenüberliegenden Enden mit zwei Kapillaren aus Porzellan versehen, durch welche der Draht des Thermometers so gezogen wurde, daß die Lötstelle sich in der Mitte des Gefäßes befand. Das Resultat der Vergleichung läßt sich durch folgende Gleichung darstellen innerhalb des Temperaturintervalls von 400 bis 1440°

$$t = 0{,}1376 \cdot e - 0{,}000004841 \cdot e^2 + 0{,}0000000001878\, e^3 \quad ,$$

wo t die Temperatur in Graden des Luftthermometers und e die elektromotorische Kraft des Thermometers und Mikrovolt darstellt.[1] Berechnet man nach dieser Formel die Temperatur t für größere Werte von e, so ergeben sich folgende Resultate, denen die beobachteten gegenüber gestellt sind.

e	t		e	t	
in Mikrovolt	beobachtet	berechnet	in Mikrovolt	beobachtet	berechnet
4000	482°	482°	10000	1038°	1030°
5000	584	584	11000	1120	1111
6000	680	681	12000	1200	1192
7000	774	773	13000	1273	1273
8000	862	862	14000	1354	1356
9000	952	947	15000	1445	1439

Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten geht bis 9°.

Da die Verwendung von Porzellangefäßen eine große Unbequemlichkeit einschließt und da, wie spätere Messungen zeigten, der Gasinhalt in diesen Gefäßen bei Erreichung hoher Temperaturen nicht konstant bleibt, wurde von HOLBORN und DAY[2] als Gasthermometergefäß ein solches aus Platiniridium gewählt. Dasselbe wurde mit Stickstoff gefüllt. Es wurde mit diesem Gasthermometer das Thermoelement Platin–Platinrhodium (90 Pt, 10 Rh) verglichen und zwar bis 1100°. Ferner wurden mit dem eben genannten Thermoelement andere Thermoelemente verglichen und zwar bis 1500°. Die Übereinstimmung für Temperaturen von 300—1150° geht bis auf 1°; oberhalb 1150—1500° wurden die Differenzen größer, erreichen aber auch hier nicht 5°. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt führt die Eichung eingesandter Elemente aus; die Fehlergrenze beträgt bei 1000° ± 5° C. Das bei der Untersuchung benutzte Voltmeter wird vielfach mit einer Teilung versehen, welche die Temperaturgrade des Thermoelements direkt abzulesen gestattet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß C. BARUS[3] ein Thermoelement aus Platin und Platiniridium, das 20% Iridium enthielt, untersucht und mit dem Element Platin–Platinrhodium, das 10% Rhodium enthielt, verglichen hat. Die elektromotorische Kraft des Platiniridiumelements ist rund 23% stärker als die des Platinrhodiumelementes.

---

[1] Die in der Abhandlung von L. HOLBORN u. W. WIEN mitgeteilte Gleichung (WIED. Ann. **47**. 128. 1892) ist nicht richtig, da das Komma in den Koeffizienten der e unrichtig angegeben ist, wie aus den Rechnungsergebnissen hervorgeht. — [2] L. HOLBORN u. A. DAY, WIED. Ann. **68**. 815. 1899; DRUDEs Ann. **2**. 505. 1900. — [3] C. BARUS, Phil. Mag. (5) **34**. 376. 1892. Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1902.

Digitized by Google

Für so hohe Temperaturen, wie hier in Betracht kommen (bis 1450°), läßt sich ein Widerstandspyrometer nicht mehr zuverlässig anwenden, weil kein Material bekannt ist, das bei so hoher Temperatur noch hinreichend isoliert.

Vgl. bezüglich der Messung hoher Temperaturen auch den folgenden Abschnitt p. 149 ff. über die Messung mit Hilfe der Strahlung.

3. Messung tiefer Temperaturen.

Um tiefe Temperaturen mit Hilfe von Thermoelementen genau zu messen, verglich v. WROBLEWSKI[1] die elektromotrische Kraft des von ihm verwendeten Elements, das aus Kupfer und Neusilber gebildet war, mit dem Wasserstoffthermometer. Als Vergleichstemperaturen wählte v. WROBLEWSKI die Siedetemperatur des Wassers, den Schmelzpunkt des Eises, die Siedetemperatur des Äthylens unter atmosphärischem Druck und die Siedetemperatur des Äthylens unter dem Druck von 3 cm Quecksilber. Die elektromotorische Kraft wurde durch ein sehr empfindliches, aperiodisches Spiegelgalvanometer von hohem Widerstande gemessen. Bezeichnet man die Stellung des Galvanometers auf der Skala, wenn beide Lötstellen des Thermoelements die Temperatur 0° hatten, mit Null, so fand v. WROBLEWSKI folgende Ausschläge a (in Zentimetern) bei den darüber stehenden Temperaturen:

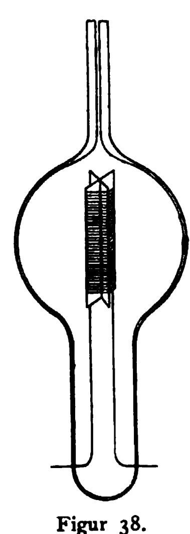
t (Temperaturen)	+ 99,21	± 0	− 102,94	− 130,98
a (Ausschläge)	+ 14,164	± 0	− 10,763	− 12,857

Die Beobachtungen ließen sich durch die Formel

$$t = 7{,}3256 \cdot a - 0{,}12749 \cdot a^2 + 0{,}007399 \cdot a^3$$

vollkommen darstellen.

v. WROBLEWSKI zeigte dann, daß die obige Formel auch noch für niedrigere Temperaturen als −131° richtige Werte für die zu messende Temperatur liefert. Er bestimmte nämlich die Temperatur −184° (Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffes unter Atmosphärendruck) und −193° (Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffes unter Atmosphärendruck) mit Hilfe des Wasserstoffthermometers und ermittelte für beide Temperaturen den Galvanometerausschlag seines Thermoelements. Die aus diesen Ausschlägen berechneten Temperaturen stimmten mit den Angaben des Wasserstoffthermometers überein.



Figur 38.

Unterhalb −193° hält v. WROBLEWSKI die Angaben des Thermoelements für sicherer, als die Angaben seines Wasserstoffthermometers, weil der Wasserstoff sich hier schon der Verflüssigungstemperatur nähere. Diese Auffassung ist durch HOLBORN und WIEN[2] nicht bestätigt; diese Forscher sind vielmehr der Auffassung, daß noch unterhalb −200° das Wasserstoffthermometer als zuverlässig angesehen werden kann.

HOLBORN und WIEN verglichen ein Thermoelement, das aus Konstantaneisen bestand, mit dem Wasserstoffthermometer in einem Bade von flüssiger Luft und in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol, d. h. bei den zwei Temperaturen −189° und −78°. Hat die eine Lotstelle in jedem Falle die Temperatur 0°, so läßt sich die Temperatur der anderen Lotstelle t darstellen durch die Formel

$$t = -0{,}01780 \cdot e - 0{,}0000008784\, e^2 \quad ,$$

---

[1] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. **25**. 391. 1885. — [2] L. HOLBORN und W. WIEN, WIED. Ann. **59**. 213. 1896.

Digitized by Google

wenn e die elektromotorische Kraft in Mikrovolt darstellt. Verschiedene Thermoelemente, aus dem gleichen Material hergestellt, zeigten übereinstimmende Angaben. Verbindet man das Thermoelement mit einem geeigneten Galvanometer, so kann derselbe so geeicht werden, daß sich unmittelbar die Temperaturgrade ablesen lassen.

Ferner haben HOLBORN und WIEN ein Widerstandsthermometer aus reinem Platin untersucht und mit dem Wasserstoffthermometer verglichen. Der benutzte Platindraht hatte 0,05 mm Durchmesser und war bifilar auf ein Glimmerkreuz von 45 mm Länge und 13 mm Durchmesser gewickelt. Dieser Widerstand war in der Mitte des Thermometergefäßes, wie die Figur 38 zeigt, angeordnet, indem die Drahtenden mit Zuleitungen von 0,5 mm Durchmesser verbunden waren und diese Zuleitungen in dem Glasgefäß eingeschmolzen waren. Auf Grund der beobachteten Widerstände bei der Temperatur 0°, in fester Kohlensäure, und flüssiger Luft, wurde folgende Formel für die Temperatur abgeleitet:

$$t = -258{,}3 + 5{,}0567\,w + 0{,}005855 \cdot w^2 \quad ,$$

wo w den gemessenen Widerstand bedeutet; bei 0° war $w = 48{,}37$ Ohm. Die Gleichung gibt die Temperatur mit einer Genauigkeit von 1° wieder.

Messung höchster Temperaturen aus Strahlungsbeobachtungen. Optisches Pyrometer.

Wenn die Temperatur höher als die Schmelztemperatur der Metalle wird (Platin schmilzt bei etwa 1780°), lassen sich keine Thermoelemente mehr anwenden; auch die Gasthermometer können nicht mehr benutzt werden; weil es keine Gefäße gibt, welche diese hohe Temperatur aushalten. Trotzdem ist es möglich, Temperaturmessungen zu machen und zwar mit Hilfe von Strahlungsbeobachtungen. Die hierauf bezüglichen Bestrebungen haben in neuerer Zeit zu Erfolgen geführt, die im folgenden kurz besprochen werden sollen.

Nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz[1] ist

$$\frac{E_{\lambda,t}}{A_{\lambda,t}} = e_{\lambda,t} \quad , \tag{1}$$

d. h. bezieht man das Emissionsvermögen und das Absorptionsvermögen der zu untersuchenden Körper auf dieselbe Wellenlänge λ und dieselbe Temperatur t, so ist der Quotient vom Emissionsvermögen $E_{\lambda,t}$ und Absorptionsvermögen $A_{\lambda,t}$ irgend eines Körpers unabhäng von der Natur des Körpers und gleich dem Emissionsvermögen $e_{\lambda,t}$ des absolut schwarzen Körpers, dessen Absorptionsvermögen gleich 1 ist. Aus der Gleichung (1) folgt, daß das Emissionsvermögen eines nicht schwarzen Körpers kleiner ist als das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für dieselbe Temperatur und die gleiche Wellenlänge, weil für einen nicht schwarzen Körper das Absorptionsvermögen A kleiner als 1 ist. Es ist in verschiedener Weise versucht, das Emissionsvermögen $e_{\lambda,t}$ des schwarzen Körpers als Funktion der Wellenlänge und Temperatur zu ermitteln. Zunächst handelt es sich darum, vollkommen schwarze Körper, deren Strahlung untersucht werden soll, ausfindig zu machen. Hierbei hat sich ergeben, daß es Körper, die in allen Temperaturen alle auf sie fallende Strahlen absorbieren, nicht gibt. Aber man kann, wie schon KIRCHHOFF angegeben hat, eine Strahlung herstellen, welche der Strahlung eines vollkommen schwarzen Körpers gleich ist. Zu dem Zwecke erhitzt man eine

[1] Vgl. den Artikel „Strahlung"; auf diesen Artikel sei auch für das Folgende bezüglich der Ableitung der weiter zu benutzenden Gleichungen verwiesen.

Digitized by Google

mit einer kleinen Öffnung versehene Hohlkugel auf eine überall gleichmäßige Temperatur, dann dringt aus der kleinen Öffnung eine Strahlung, die derjenigen gleich ist, die der absolut schwarze Körper bei derselben Temperatur aussenden würde. WIEN und LUMMER[1] haben auf diese Weise die schwarze Strahlung verwirklicht und die Gesamtenergie derselben gemessen als Funktion der Temperatur. Es ergab sich hierbei, daß die Gesamtenergie der schwarzen Strahlung dem STEFANschen Gesetze folgt, nach welchem dieselbe proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur ist. Bezeichnet man die Gesamtstrahlung bei der absoluten Temperatur T mit Q, so ist

$$Q = \int_0^\infty e_\lambda \, d\lambda = \sigma \cdot T^4 \quad , \tag{2}$$

wo σ eine Konstante ist. Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde von LUMMER und PRINGSHEIM in dem Intervall von 100—1262° C., in welchem die Temperaturmessung auf thermoelektrischem Wege nach Graden des Stickstoffthermometers erfolgte, nachgewiesen.

Untersucht man die von dem schwarzen Körper bei einer bestimmten Temperatur ausgesandte Energie spektral, so findet man, daß für eine bestimmte Wellenlänge λ_m die Energie, die in dem Gebiet zwischen λ_m und $(\lambda_m + d\lambda)$ liegt, ein Maximum ist. Vergleicht man ferner die Energiekurve der schwarzen Strahlung für verschiedene Temperaturen, so ergibt sich, daß das eben charakterisierte Maximum an Energie sich mit wachsender Temperatur verschiebt und zwar nach kleineren Wellenlängen. W. WIEN[2] hat diesen Zusammenhang theoretisch abgeleitet und gefunden:

$$\lambda_m \cdot T = \text{const.} \tag{3}$$

$$E_m \cdot T^{-5} = \text{const.} \tag{4}$$

Hier bedeutet λ_m die Wellenlänge, für welche die Energie in dem Gebiete (λ_m und $\lambda_m \, d\lambda$) ein Maximum wird, und E_m bedeutet die Energie selbst in diesem Gebiete. Auch diese Beziehungen sind experimentell als richtig in weitem Umfange nachgewiesen und zwar in dem Intervall von 348 bis 1373° C.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die Beziehungen, die in den Gleichungen (2), (3) und (4) zum Ausdruck kommen, sich nicht auf das Temperaturgebiet beschränken, für welches sie experimentell bestätigt sind, sondern daß sie ganz allgemeine Gültigkeit haben. Setzt man dies voraus, so kann, da jede der Gleichungen die absolute Temperatur T enthält, auch jede der Gleichungen zur Temperaturbestimmung benutzt werden, wenn die übrigen Größen der Gleichung gemessen werden. Kennt man die Wellenlänge λ_m für die maximale Strahlungsenergie, so liefert die Gleichung (3), nachdem die Konstante zu 2940 bestimmt ist:

$$T = \frac{2940}{\lambda_m} \quad ,$$

wo die Wellenlänge in $\mu = 0{,}001$ mm angegeben ist. Als Beispiel sei die Temperaturbestimmung der Sonnenoberfläche mitgeteilt. Im Sonnenspektrum liegt das Maximum der Energie bei der Wellenlänge 0,0005 mm = 0,5 μ. Man hat deshalb

$$T = \frac{2940}{0{,}5} = 5880^0 \quad ,$$

d. h. wenn die Sonne die gleiche Strahlung besitzt, wie ein schwarzer Körper, dann ist die absolute Temperatur der Sonne gleich 5880°.

---

[1] W. WIEN u. O. LUMMER, WIED. Ann. **56**. 451. 1895. — [2] W. WIEN, WIED. Ann. **52**. 132. 1894.

Digitized by Google

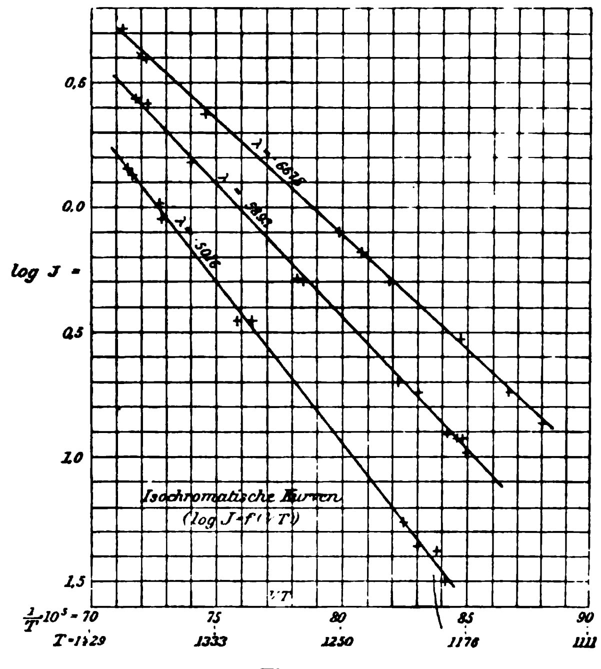
Spektralphotometrische Temperaturbestimmung.

Untersucht man die Helligkeit einer einzelnen Farbe als Funktion der Temperatur, so ergibt sich eine Kurve, welche man als „isochromatisch“ bezeichnet. Diese Kurve nimmt die Gestalt einer geraden Linie an, wenn man als Abszissen den reziproken Wert der absoluten Temperatur und als Ordinaten den Logarithmus der Intensität einträgt, wie zuerst WANNER[1] gezeigt hat. Die WANNERsche Gleichung[2] ist

$$\log J = \log(c_1 \cdot \lambda^{-5}) - \left(\frac{c_2}{\lambda} \log e\right) \cdot \frac{1}{T} \quad ,$$

wo c_1 und c_2 Konstanten bezeichnen.

In Figur 39 sind für die Wellenlängen $\lambda = 0{,}6678\ \mu$; $\lambda = 0{,}5893\ \mu$; $\lambda = 0{,}5016\ \mu$ die von WANNER ermittelten isochromatischen Kurven eingetragen. J gibt die Intensität des schwarzen Körpers in einer willkürlichen Einheit. Die Temperatur wurde durch die elektromotorische Kraft eines Platin–Rhodium-Elements gemessen.



Figur 39.

Will man nun die Temperatur eines leuchtenden Körpers bestimmen, so braucht man nur die Lichtintensität J_1 dieses Körpers für eine der oben angegebenen Wellenlängen in der gleichen Einheit wie oben zu ermitteln und den Logarithmus von J_1 als Ordinate in das obige Diagramm einzutragen. Die zu der benutzten Wellenlänge gehörige Isochromate liefert alsdann durch die betreffende Abszisse die gesuchte Temperatur. Hat der Körper die Eigenschaft der schwarzen Strahlung, so ist die abgelesene Temperatur auch die Temperatur des Körpers; verhält sich dagegen der Körper nicht wie ein „schwarzer“ Körper, so liefert die ermittelte Temperatur T nicht die Temperatur T_1 des untersuchten Körpers; vielmehr ist dann $T_1 > T$. Die Beziehung dieser beiden Temperaturen läßt sich kurz folgendermaßen aussprechen: Der Körper mit seiner Temperatur T_1 liefert für die benutzte Wellenlänge λ die gleiche Lichtintensität, wie der schwarze Körper für dieselbe Wellenlänge bei der Temperatur T. Um ein Urteil zu gewinnen für die Größe der Differenz $(T_1 - T)$, werden von LUMMER und PHINGSHEIM[3] die Strahlung des blanken Platins mit der des schwarzen Körpers verglichen, und zwar in

[1] H. WANNER, DRUDES Ann. 2. 141. 1900. — [2] Diese Gleichung, aus der WIEN-PLANCKschen Formel abgeleitet, gilt, wie O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM (Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 3. 36. 1901) gezeigt hatten, nicht allgemein, wohl aber im Gebiet der sichtbaren Strahlung mit genügender Genauigkeit. — [3] O. LUMMER u. E. PHINGSHEIM, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 3. 43. 1901.

Digitized by Google

folgender Weise: Aus der Intensitätsvergleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins wurde mit Hilfe des Isochromaten für den schwarzen Körper die Temperatur T berechnet; ferner wurde die Temperatur T_1 des blanken Platins durch ein CHATELIERsches Thermoelement direkt bestimmt. Das Resultat war folgendes:

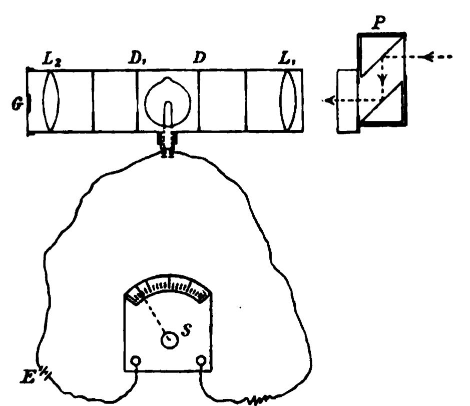
	$\lambda = 0{,}641\ \mu$	$0{,}589\ \mu$	$0{,}135\ \mu$	$0{,}504\ \mu$	$T_{1(\text{beob.})}$
$T_{1(\text{beob.})} - T_{(\text{ber.})}$	49	45	42	32	1100 abs.
	128	106	109	103	1876 „

Bei der tieferen Temperatur 1100° abs. liefert die Methode eine Temperatur, die etwa 45° niedriger ist als die wahre, und bei 1876° abs. etwa 110° niedriger als die richtige.

Diese Resultate stimmen nahe überein mit Versuchen, die von L. HOLBORN und F. KAHLBAUM[1] über die Differenz der Strahlung des Platins und des schwarzen Körpers gemacht sind. Bezeichnet man die Temperatur der schwarzen Strahlung mit t, die der Platinstrahlung mit t_1, so ergab sich für $\lambda = 0{,}643\ \mu$:

$t°$ C.	$t_1°$ C.	$(t_1' - t)$ C.
641	681	40
903	979	76
1055	1150	95
1237	1370	133
1414	1570	156

Optisches Pyrometer. Auf dem oben dargelegten Prinzip beruht das von L. HOLBORN und F. KAHLBAUM[2] konstruierte optische Pyrometer. Es wird bei diesem Pyrometer die Intensität einer bestimmten Farbe des zu untersuchenden Körpers nicht mit der konstanten Helligkeit eines Normallichtes verglichen, sondern es wird die Helligkeit der Vergleichslampe selbst verändert und diese Veränderung gemessen. Das Pyrometer ist durch die Figur 40 skizziert.



Figur 40.

Ein einfaches Fernrohr mit dem Objektiv L_1 und dem Okular L_2 (von etwa 12 und 20 cm Brennweite) dient als Photometer. Das Objektiv L_1 entwirft hinter dem Diaphragma D ein Bild der glühenden Fläche, deren Temperatur gemessen werden soll. Nahe an der Stelle dieses Bildes befindet sich der Kohlebügel einer kleinen Glühlampe[3]; das Okular L_2 wird so eingestellt, daß man durch ein rotes Glas G sehend ein deutliches Bild des Bügels erblickt.

Zunächst erscheint der Kohlebügel schwarz auf hellem Grunde; wird dann der Faden der Glühlampe durch den Strom erhitzt, so wird die Helligkeitsdifferenz zwischen Kohlebügel und Umgebung mit wachsender Temperatur kleiner, bis diese Differenz schließlich zu Null wird; ist dies erreicht, dann verschwindet der Kohlebügel im Gesichtsfeld vollständig. „Es macht den Eindruck" — wie HOLBORN und KAHLBAUM sagen — „als löse sich der Bügel in einer feurigen Flüssigkeit auf, während die kälteren Schenkel noch auf die Stelle hinweisen, auf welche die Aufmerksamkeit zu lenken ist." In der Zeichnung befindet sich noch ein Prismensystem P mit vorgesetzter Glasplatte, deren Verwendung später an-

[1] L. HOLBORN u. F. KAHLBAUM, DRUDES Ann. 10. 225. 1903. — [2] l. c. — [3] In der Zeichnung ist die Glühlampe um 90° gedreht.

Digitized by Google

gegeben wird, ferner eine elektromotorische Kraft E, ein Widerstand W und ein Strommesser S. Sobald durch Veränderung des Widerstandes W die Helligkeit der Glühlampe für rotes Licht gleich derjenigen der Umgebung, die von der zu untersuchenden glühenden Fläche herrührt, geworden ist, wird die Stromstärke abgelesen.

Eine spektrale Zerlegung des Lichtes wird in dem vorstehend skizzierten Pyrometer nicht vorgenommen; um eine homogene Strahlung zu erhalten, genügt es, ein rotes Glas G[1] unmittelbar vor das Okular einzusetzen. Bei Temperaturen unterhalb 800° wurde überhaupt kein Glas benutzt, da hier die Strahlung schon genügend homogen ist. Die untere Grenze, bis zu der das Pyrometer verwendbar ist, wird mit 650° angegeben; eine obere Grenze der Verwendbarkeit existiert nicht. Denn wenn die Helligkeit der Glühlampe für die zu messende Helligkeit nicht ausreicht, so wird eine Lichtschwächung, deren Wirkung vorher bestimmt ist, vor dem Objektiv angebracht.

Aus der Messung der Stromstärke ergibt sich die zu bestimmende Temperatur durch eine besondere Versuchsreihe. Als Normalstrahlung diente die Strahlung des glühenden schwarzen Körpers. Die Temperatur des schwarzen Körpers wurde mit einem Thermoelement gemessen; gleichzeitig wurde die Stromstärke gemessen, bei welcher die Glühlampe ebenso hell erscheint, wie der schwarze Körper. Wird für eine Reihe von Temperaturen diese doppelte Bestimmung ausgeführt, so läßt sich eine Kurve konstruieren, die den Zusammenhang von Stromstärke und Temperatur des schwarzen Körpers angibt. Aus der so konstruierten Kurve läßt sich dann später für jede Stromstärke der Glühlampe diejenige Temperatur ablesen, bei welche der schwarze Körper für die betrachtete Farbe die gleiche Helligkeit besitzt, wie die Glühlampe; wir wollen diese Temperatur nach dem Vorgange von L. Holborn und F. Kahlbaum „schwarze Temperatur" nennen. Es ist dies dieselbe Tempeiatur, die auf p. 152 in der Tabelle für $t_1 - t$ mit t bezeichnet ist. Als Beispiel einer von Holborn und Kahlbaum ausgeführten Vergleichung sei folgende Tabelle angeführt. Die Glühlampe war eine 4 Voltlampe mit bügelförmigen Kohlefaden

i (Ampère)	0,340	0,375	0,402	0,477	0,552	0,631	0,712
t (schwarze Temperatur)	686,5	778	844	1026	1196,5	1354	1504

Man kann zwar die Lampen bei noch höheren Temperaturen brennen lassen, im Interesse der Haltbarkeit ist dies aber nicht vorteilhaft. Hat man höhere Temperaturen als 1500° zu bestimmen, so verwendet man, wie bereits erwähnt, eine Lichtschwächung, die vor dem Objektiv angebracht wird. Aus der Zeichnung (Figur 40) geht hervor, daß die Lichtschwächung durch zwei Reflexionsprismen und ein Rauchglas bewirkt werden kann. Um die Lichtschwächung zu messen, wird mit Hilfe des optischen Pyrometers die schwarze Temperatur t' der geschwächten Strahlung bestimmt, während gleichzeitig die Temperatur t der ungeschwächten Strahlung durch das Thermoelement des schwarzen Körpers ermittelt wurde. Das Schwächungsverhältnis ergibt sich dann aus der Gleichung für $\log J$ p. 151. Bezeichnet man die Intensität der ungeschwächten Strahlung mit J, der geschwächten Strahlung mit J', so ist das Schwächungsverhältnis J/J' aus der Gleichung

$$\log\text{nat} \cdot \frac{J}{J'} = \frac{c_2 (t - t')}{\lambda (t + 273)(t' + 273)}$$

abzuleiten, wo $c_2 = 14500$ und λ für das beste Glas gleich 0,643 zu setzen ist.

Mit dem Prismensatz wurde für verschiedene Temperaturen das Schwächungsverhältnis J/J' bestimmt; die beobachteten Temperaturen t der ungeschwächten

---

[1] Das Glas G war ein Kupferoxydulglas, das rotes Licht von der Wellenlänge 0,694 μ bis 0,602 μ durchließ; der Schwerpunkt lag bei 0,643 μ.

Digitized by Google

und t' der geschwächten Strahlung, sowie der daraus berechnete Quotient J/J' waren folgende:

t	t'	J/J'
1208,9	818,7	230,3
1394,7	892,2	234,3
1494,4	965,3	233,2

Berechnet man die Temperatur, bis zu der man mit Hilfe des Prismensatzes noch Messungen ausführen kann, ohne die Temperatur der Glühlampe über 1500^0 zu steigern, so findet man 2800^0. Mit Hilfe von mehr als zwei Reflexionen oder durch Verwendung von Rauchgläsern kann man die Schwächung natürlich noch weiter treiben und so die obere Temperaturgrenze beliebig weit hinausschieben.

Das beschriebene optische Pyrometer liefert, wie nochmals hervorgehoben sei, nur dann die wirkliche Temperatur des Körpers, wenn die untersuchte Strahlung die Eigenschaft der schwarzen Strahlung hat; dies trifft in manchen Fällen zu, z. B. immer dann, wenn die innere Temperatur von geschlossenen Öfen gemessen werden soll. In allen Fällen, in denen die zu messende Strahlung nicht die Eigenschaft der schwarzen Strahlung besitzt, ergibt das Pyrometer eine zu niedrige Temperatur, nämlich jene, die der „schwarze Körper" haben muß, um für die betreffende Farbe die gleiche Helligkeit zu haben, wie der untersuchte Körper. Der so entstehende Unterschied der Temperaturen ist für die Platinstrahlung bereits p. 152 angegeben.

Spezifische Wärme.

Von A. WINKELMANN.

Allgemeines und Methoden.

Bezeichnet man mit dQ die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g eines Körpers von ϑ^0 auf $(\vartheta + d\vartheta)^0$ zu erwärmen, so ist

$$\frac{dQ}{d\vartheta}$$

die spezifische Wärme des Körpers bei ϑ^0. Hierbei wird gewöhnlich jene Wärmemenge als Eins vorausgesetzt, welche 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 erwärmt.[1]

Die spezifische Wärme läßt sich nach dem Obigen auch folgendermaßen definieren, wenn man von der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme innerhalb des Temperaturintervalls von ϑ^0 bis $(\vartheta + 1)^0$ absieht: Die spezifische Wärme eines Körpers bei ϑ^0 ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g des Körpers von ϑ^0 auf $(\vartheta + 1)^0$ zu erwärmen.

Stellt c die spezifische Wärme eines Körpers als Funktion der Temperatur dar, so ist die Wärmemenge, welche nötig ist, um p g des Körpers von $\vartheta_1{}^0$ auf $\vartheta_2{}^0$ zu erwärmen, gleich

$$Q = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} p \cdot c \cdot d\vartheta \quad ,$$

[1] Vgl. indes später die spezifische Wärme des Wassers.

Digitized by Google

oder, wenn $c_{\vartheta_1, \vartheta_2}$ die mittlere spezifische Wärme zwischen ϑ_1 und ϑ_2 bezeichnet:

$$Q = p \cdot c_{\vartheta_1, \vartheta_2} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad .$$

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur wird gewöhnlich durch eine Gleichung von der Form:

$$c = A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2$$

dargestellt. Es ist alsdann die mittlere spezifische Wärme von $\vartheta_1{}^0$ bis $\vartheta_2{}^0$

$$c_{\vartheta_1, \vartheta_2} = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c\, d\vartheta = A + \frac{B}{2} (\vartheta_2 + \vartheta_1) + \frac{C}{3} (\vartheta_1{}^2 + \vartheta_1 \vartheta_2 + \vartheta_2{}^2) \quad .$$

1) Mischungsmethode.

Nach dieser Methode wird der zu untersuchende Körper auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und dann in Wasser abgekühlt. Die Temperaturerhöhung, welche das Wasser durch den Körper erfährt, läßt die spezifische Wärme des letzteren in folgender Weise bestimmen.

Bezeichnet m die Masse des Körpers in Gramm,
Θ die Temperatur desselben in dem Moment, in welchem er in das Wasser eingetaucht werden soll,
M die Masse des Wassers in Gramm,
ϑ_0 die Temperatur des Wassers im Moment des Eintauchens,
ϑ_n die Temperatur des Wassers, nachdem eine Ausgleichung der Temperatur des Körpers und des Wassers stattgefunden hat,

so ist, wenn $C_{\vartheta_0, \vartheta_n}$ die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen $\vartheta_0{}^0$ und $\vartheta_n{}^0$ und $c_{\vartheta_n, \Theta}$ die mittlere spezifische Wärme des Körpers zwischen $\vartheta_n{}^0$ und Θ^0 darstellt:

$$(1) \qquad m \cdot c_{\vartheta_n, \Theta} \cdot (\Theta - \vartheta_n) = M \cdot C_{\vartheta_0, \vartheta_n} \cdot (\vartheta_n - \vartheta_0) \quad .$$

Die linke Seite vorstehender Gleichung gibt nämlich die Wärmemenge an, welche der Körper bei seiner Abkühlung von Θ auf ϑ_n an das Wasser abgibt, die rechte Seite die Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von ϑ_0 auf ϑ_n empfängt. Da beide Wärmemengen gleich sind, so besteht die obige Gleichung. Aus derselben folgt, wenn man $C_{\vartheta_0, \vartheta_n} = 1$ setzt,

$$(1a) \qquad c_{\vartheta_n, \Theta} = \frac{M \cdot (\vartheta_n - \vartheta_0)}{m(\Theta - \vartheta_n)} \quad .$$

Indem wir ältere Einrichtungen übergehen, mögen im folgenden die Versuchsanordnungen von Regnault und von F. Neumann kurz beschrieben werden. Die zu untersuchende Substanz wird bei Regnault[1] in ein Körbchen von feinem Messingdraht gelegt, das in der Achse einen kleinen Zylinder von Drahtnetz zur Aufnahme des Gefäßes eines Thermometers besitzt. Das Körbchen mit Substanz und Thermometer wird in einen Erwärmungsapparat gehängt. Dieser besteht aus drei koaxialen Metallzylindern, von denen der innerste zur Aufnahme der Substanz dient; durch den Zwischenraum der beiden anderen Zylinder strömt Wasserdampf. Der innerste Zylinder wird oben und unten verschlossen und erst nach längerer Zeit, wenn das Thermometer eine konstante Temperatur anzeigt, unten wieder geöffnet, um das Körbchen mit der Substanz in das unter den Erhitzungsapparat geschobene Kalorimeter einzuführen.

Das Kalorimeter, welches mit Wasser gefüllt wird, besteht aus dünnem, poliertem Messingblech; es wird von Seidenfäden oder durch kleine Korkstückchen

---

[1] V. Regnault, Ann. Chim. Phys. 3. Série. 63. 1. 1861.

Digitized by Google

getragen und ist zum Schutze gegen außen von einem etwas weiteren Gefäß umgeben. Das Ganze ist auf einem Holzschlitten, mit dessen Hilfe man das Kalorimeter schnell in die richtige Lage unter den Erhitzungsapparat bringen kann, befestigt. In dem Kalorimeter befindet sich ein feines Thermometer, welches ein langes Gefäß besitzt und seine Stellung während des ganzen Versuches unverändert beibehält. Sobald das Körbchen mit der Substanz in das Kalorimeter herabgelassen ist, wird das Kalorimeter an seinen früheren Ort zurückgebracht.

An der Gleichung (1a) sind drei Korrekturen anzubringen. Es wird nämlich nicht bloß das Wasser, sondern auch das Gefäß, in welchem sich das Wasser befindet, also das Kalorimeter, ferner der Rührer, der zur Bewegung des Wassers dient, und endlich das Thermometer erwärmt. Um diese Größen zu berücksichtigen, bestimmt man deren Wasserwert, d. h. die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung um 1^0 erforderlich ist. Den Wasserwert des Kalorimeters erhält man, wenn man das Gewicht des Kalorimeters mit der spezifischen Wärme der Substanz (gewöhnlich Messing, dessen spezifische Wärme = 0,093 ist) multipliziert; ganz ebenso erhält man den Wasserwert des Rührers. Den Wasserwert des Thermometers kann man in ähnlicher Weise durch Rechnung bestimmen, oder durch einen Versuch, indem man das Thermometer bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, in Wasser eintaucht und die Temperaturerhöhung des Wassers beobachtet. Bei der Berechnung des Wasserwertes des Thermometers bestimmt man aus dem zu messenden Volumen des eingetauchten Teiles das Gewicht des Glases, wenn man das Gewicht des Quecksilbers anderweitig kennt. Besteht das Thermometer aus Normalglas, so ist die spezifische Wärme 0,1988 und das spezifische Gewicht 2,585; daraus folgt der Wasserwert von 1 ccm Glas gleich 0,514. Der Wasserwert von 1 ccm Quecksilber ist $0{,}0333 \times 13{,}596 = 0{,}452$. Es genügt daher in den meisten Fällen, das Volumen des eingetauchten Teiles des Thermometers zu bestimmen und für den Wasserwert von 1 ccm das Mittel der obigen Werte 0,484 einzuführen.

Ferner ist der Wasserwert des Körbchens, in welchem die Substanz sich befindet, zu berücksichtigen; man erhält denselben, indem man das Gewicht des Körbchens mit der spezifischen Wärme der Substanz multipliziert.[1]

Bezeichnet man den Wasserwert des Kalorimeters, Rührers und Thermometers mit A, den Wasserwert des Körbchens mit a, so erhält man aus (1 a)

$$(1\,b) \qquad c_{\vartheta_n,\Theta} = \frac{(M+A)(\vartheta_n - \vartheta_0)}{m(\Theta - \vartheta_n)} - \frac{a}{m} \quad .$$

Die dritte Korrektion, welche anzubringen ist, bezieht sich auf den Einfluß der Umgebung. Sobald das Kalorimeter eine andere Temperatur besitzt, als die Temperatur der Umgebung, wird ein Wärmeaustausch zwischen beiden stattfinden. Man hat daher an der Endtemperatur ϑ_n, welche direkt beobachtet wurde, eine Korrektion von solcher Größe anzubringen, daß die korrigierte Endtemperatur erreicht worden wäre, wenn zwischen Kalorimeter und Umgebung gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

Es ist die eben genannte Korrektion in doppelter Art bestimmt worden: von F. NEUMANN, mitgeteilt von PAPE[2] und von REGNAULT, mitgeteilt von PFAUNDLER.[3]

Wir begnügen uns hier, die letztere anzugeben. Man beobachtet bei derselben die Temperatur des Kalorimeters vor dem Eintauchen des Körpers in gleichen Zeitintervallen, etwa von 20 zu 20 Sekunden. Während dieser Zeitintervalle wird die Temperatur des Kalorimeters sehr nahe um eine gleiche Größe

---

[1] Um eine genauere Bestimmung zu erhalten, siehe V. REGNAULT (POGG. Ann. **122**. 272. 1864); ferner A. WINKELMANN (WIED. Ann. **49**. 407. 1893). — [2] C. PAPE, POGG. Ann. **120**. 337. 1863. — [3] L. PFAUNDLER, ibid. **129**. 102. 1866.

Digitized by Google

sich ändern. Aus dieser Änderung wird die Temperatur des Kalorimeters im Moment des Eintauchens, welches 20 Sekunden nach der letzten Beobachtung stattfindet, berechnet. Nach dem Eintauchen beobachtet man wiederum die Temperatur des Kalorimeters von 20 zu 20 Sekunden, und zwar so lange, bis das Kalorimeter in jedem Zeitintervall die gleiche Temperaturänderung erfährt, sodaß ganz sicher der Körper die gleiche Temperatur wie das Kalorimeter besitzt. Die beobachteten Temperaturen seien folgende:

$t_0, t_1, t_2 \dots t_m$ vor dem Eintauchen;
$\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2 \dots \vartheta_n$ nach dem Eintauchen; ϑ_0 ist die Temperatur des Kalorimeters im Moment des Eintauchens;
$T_0, T_1, T_2 \dots T_r$ nach Ausgleichung der Temperaturdifferenz zwischen Substanz und Kalorimeter;

ferner sei

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 \dots = t_{m-1} - t_m = v$$
$$T_0 - T_1 = T_1 - T_2 \dots = T_{r-1} - T_r = v' \quad .$$

Die Temperatur ϑ_0 ist nicht beobachtet, sondern berechnet durch

$$\vartheta_0 = t_m + \frac{t_m - t_0}{m} \quad .$$

Wenn das Kalorimeter die Temperatur ϑ_0 besitzt und die Umgebungstemperatur x ist, so wird die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter durch den Einfluß der Umgebung in einem Zeitintervall erfährt, proportional der Differenz $(\vartheta_0 - x)$ sein. Während die Temperatur von ϑ_0 auf ϑ_1 steigt, kann man mit hinreichender Genauigkeit die Mitteltemperatur des Kalorimeters gleich $\vartheta_0 + \vartheta_1/2$ setzen, und daher ist die Temperaturänderung des Kalorimeters infolge des Einflusses der Umgebung gleich:

$$v_1 = a\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2} - x\right) \quad ,$$

wo a eine zu bestimmende Konstante ist.

Die Temperaturänderung des Kalorimeters während des folgenden Zeitintervalls ist

$$v_2 = a\left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} - x\right)$$

und so fort, bis zum letzten Intervall

$$v_n = a\left(\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - x\right) \quad .$$

Addiert man $v_1, v_2 \dots v_n$, so erhält man in

$$\Sigma v = a\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 \dots + \vartheta_{n-1} - n \cdot x\right) \tag{2}$$

die Korrektion, welche an ϑ_n anzubringen ist, um den Einfluß der Umgebung zu beseitigen.

Die Größen a und x ergeben sich in folgender Weise. Die Temperaturänderung des Kalorimeters vor dem Eintauchen des Körpers ist ebenfalls proportional der Temperaturdifferenz des Kalorimeters und der Umgebung. Setzt man die mittlere Temperatur des Kalorimeters

$$\frac{t_0 + t_1 + \dots + t_m}{1 + m} = \tau \quad ,$$

so ist die Temperaturänderung v

$$v = a(\tau - x) \quad .$$

Digitized by Google

Ebenso ergibt sich aus den letzten Beobachtungen nach dem Ausgleich, wenn

$$\frac{T_0 + T_1 + T_2 \ldots + T_r}{1 + m} = \tau'$$

gesetzt wird

$$v' = a(\tau' - x) \quad .$$

Daher ist

$$a = \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \quad ; \qquad - a x = v - \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \cdot \tau$$

und damit ist

$$\Sigma v = n \cdot v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 + \ldots + \vartheta_{n-1} - n \cdot \tau \right) \quad .$$

Es ist hierbei

$$v = \frac{t_0 - t_m}{m} \quad ; \qquad v' = \frac{T_0 - T_r}{r} \quad .$$

Ist deshalb Θ die Temperatur des Körpers in dem Moment, in welchem er in das Kalorimeter eingeführt wird, so ist die mittlere spezifische Wärme des Körpers zwischen ϑ_n und Θ

$$c_{\vartheta_n, \Theta} = \frac{(M + A)[(\vartheta_n + \Sigma v) - \vartheta_0]}{m[\Theta - (\vartheta_n + \Sigma v)]} - \frac{a}{m} \quad . \tag{1c}$$

Im folgenden ist ein Beispiel für die Berechnung der Korrektion Σv angegeben. Die Beobachtung[1] bezieht sich auf ein Glas von bekannter Zusammensetzung. Die Ablesungen der Kalorimetertemperatur geschahen von 20 zu 20 Sekunden, nur im Anfang wegen der geringen Änderungen in dem dreifachen Intervall.

Temperatur	Sekunden	Intervalle	
14,645	0	0	
14,655	60	3	
14,655	120	6	
14,660	180	9	
—	200	10	Moment des Eintauchens; ϑ_0 = 14,662
15,08	220	11	
17,92	240	12	
18,06	260	13	
18,065	280	14	
18,065	300	15	ϑ_n = 18,065
18,055	320	16	
18.05	340	17	
18,04	360	18	
18,03	380	19	
18,03	400	20	
18,02	420	21	

In diesem Beispiele ist

$$v = \frac{14{,}645 - 14{,}660}{9} = - 0{,}0017$$

$$v' = \frac{18{,}065 - 18{,}02}{6} = + 0{,}0075$$

$$\tau = 14{,}65 \quad ; \qquad \tau' = 18{,}04 \quad ; \qquad n = 15 - 10 = 5 \quad .$$

[1] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **49**. 403. 1893.

Digitized by Google

Mit diesen Werten wird $\Sigma v = 0{,}0245$, und damit

$$\vartheta_n + \Sigma v = 18{,}065 + 0{,}0245 = 18{,}0895 \quad .$$

Würde man nicht beim 15. Intervall die Endtemperatur ϑ_n ansetzen, sondern bei einem späteren Intervall, so würde man doch den gleichen Wert für $(\vartheta_n + \Sigma v)$ erhalten, abgesehen von kleinen Beobachtungsfehlern, welche in den späteren Temperaturen vorkommen. Da v' gleich $+ 0{,}0075$ gefunden ist, so erhält man für diese Temperaturen folgende berechnete Größen, denen die beobachteten Werte beigefügt sind.

Intervalle	Temperatur berechnet	Temperatur beobachtet	Differenz
15	18,065	18,065	± 0
16	18,0575	18,055	− 0,0025
17	18,0500	18,05	± 0
18	18,0425	18,04	− 0,0025
19	18,0350	18,03	− 0,005
20	18,0275	18,03	+ 0,0025
21	18,0200	18,02	± 0

Die Unterschiede kommen erst in der dritten Dezimale zur Geltung und ebenso liefert $(\vartheta_n + \Sigma v)$ immer den gleichen Wert bis auf kleine Größen der dritten Dezimale, wenn man bei einem späteren als dem 15. Intervall die Endtemperatur ϑ_n in die Rechnung einführt. Hierin beruht der Vorteil dieser Methode; es kommt nur darauf an, daß der Endwert nicht zu früh angenommen wird.

Bei dem Versuche war ferner:

das Gewicht des Glases . . . . $m = 107{,}21$ g
„ „ „ Wassers . . . . $M = 534{,}23$ g
der Wasserwert des Kalorimeters, Rührers und Thermometers $A = 15{,}13$ g
der Wasserwert des Körbchens . . . . $a = 2{,}864$ g
die Temperatur des Glases und des Körbchens im Moment
des Eintauchens . . . . $\Theta = 99{,}24^0$

Mit diesen Werten wird die spezifische Wärme des Glases in dem Intervall von 18,09—99,24 nach Gleichung (1c) gleich

$$0{,}1897$$

bezogen auf Wasser von 14,66—18,06° als Einheit.

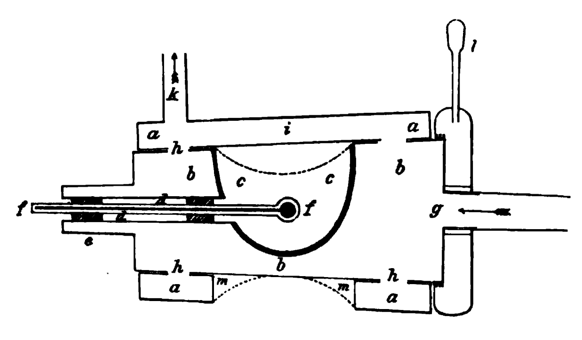
Die Formel (1c) bezw. die Korrektionsgröße Σv enthält eine kleine Ungenauigkeit für den Fall, daß der Wasserwert des Körpers also $c_{\vartheta_n, \Theta} \cdot m$ einen bedeutenden Bruchteil von $(M + A)$ ausmacht, weil in diesem Falle die Größe v sich auf einen wesentlich anderen Zustand bezieht als v'. Man bringt dann nach Beendigung des Versuchs das Kalorimeter samt eingetauchtem Körper auf die Anfangstemperatur zurück und beobachtet jetzt die Temperaturänderung für einige Zeitintervalle, um so einen Wert für v zu erhalten, welcher mit v' unmittelbar vergleichbar ist und in die Summenformel für Σv eingeführt wird.[1]

F. NEUMANN[2] hat einen Heizapparat, der in Figur 41 abgebildet ist, konstruiert. Ein abgestumpfter doppelter Kegelmantel $a\,a$ aus Messingblech umschließt einen eingeschliffenen, drehbaren, hohlen Kegel $b\,b$. Dem letzteren ist ein fast kegelförmiges offenes Messinggefäß $c\,c$ so eingelötet, daß es eine nach außen offene Höhlung bildet. In die Wand vor c ist eine an beiden Seiten

[1] Vgl. L. PFAUNDLER, WIED. Ann. **11.** 237. 1880; s. auch A. WÜLLNER, ibid. **10.** 284. 1880. — [2] Vgl. C. PAPE, POGG. Ann. **120.** 351. 1863.

Digitized by Google

offene Röhre *dd* eingelötet; eine weitere Röhre *ee* umschließt die Röhre *dd* und schließt hier gleichzeitig den Raum *b* nach außen ab. Durch die Röhre *dd* wird das Thermometer *f* so eingeführt, daß das Gefäß sich in dem Hohlraume *cc* befindet; das Thermometer wird durch zwei Korke, die den Raum *cc* nach außen abschließen, gehalten. Dreht man den inneren Kegel *bb* aus der gezeichneten Lage um 180°, so befindet sich die Öffnung von *cc* unten, und dieser Stellung der Öffnung entsprechend ist aus dem äußeren Kegelmantel *aa* eine Öffnung *mm* geschnitten, die etwas größer ist, als die Öffnung von *cc*. Die Öffnung *mm* dient dazu, die Substanz in den Raum einzufüllen bezw. sie wieder aus dem Raume herauszulassen. Zum Einfüllen wird der äußere Mantel *aa* aus der gezeichneten Stellung um 180° gedreht. Nach vollendeter Einfüllung wird *aa* um 180° zurückgedreht und dann durch *g* Wasserdampf, der *cc* umspült und durch *k* in die Atmosphäre tritt, eingeleitet. Ist die Temperatur des Thermometers *f* konstant geworden, so wird das Kalorimeter unter die Öffnung *mm* gestellt, und der innere Kegel mit dem Handgriff *l* um 180° gedreht, die erhitzte Substanz fällt in das Kalorimeter, welches dann weiter beobachtet wird. — Der beschriebene Apparat von NEUMANN hat gegenüber dem REGNAULTschen den Vorzug, daß der Raum, in welchem sich die Substanz befindet, von allen Seiten von Dampf umspült wird; hierdurch wird erreicht, daß die Substanz schneller die Temperatur des Dampfes annimmt.



Figur 41.

Da die Methoden von NEUMANN und von REGNAULT zu jedem einzelnen Versuche längere Zeit in Anspruch nehmen, hat KOPP[1] ein einfacheres Verfahren benutzt, welches zugleich ermöglicht, auch solche Substanzen zu untersuchen, welche nicht direkt mit Wasser in Berührung gebracht werden dürfen.

KOPP schließt die Substanz in ein dünnwandiges Glasröhrchen ein, gießt eine Flüssigkeit von bekannter spezifischer Wärme nach, sodaß die von den einzelnen Stücken der Substanz freigelassenen Zwischenräume ausgefüllt werden, und verschließt das Röhrchen mit einem Stöpsel, in welchem sich ein Messingdraht befindet. Mit diesem Draht wird das Röhrchen im Stativ fest geklemmt und dann in ein Quecksilberbad so tief eingetaucht, daß das untere Ende des Stöpsels sich noch unter Quecksilber befindet. Das Quecksilberbad dient zur Erwärmung des Röhrchens; das Bad wird in ein Glas mit Öl eingetaucht, und letzteres auf einem Sandbade erwärmt. Die Flüssigkeit in dem Röhrchen dient sowohl dazu, die Erwärmung der Substanz in dem Quecksilberbade zu beschleunigen, als auch später in dem Kalorimeter die Abkühlung bis zur Kalorimetertemperatur schneller vor sich gehen zu lassen. Später hat WÜLLNER das KOPPsche Verfahren vervollkommnet, indem er eine genauere Berücksichtigung des Einflusses der Umgebungstemperatur auf das Kalorimeter einführte.[2]

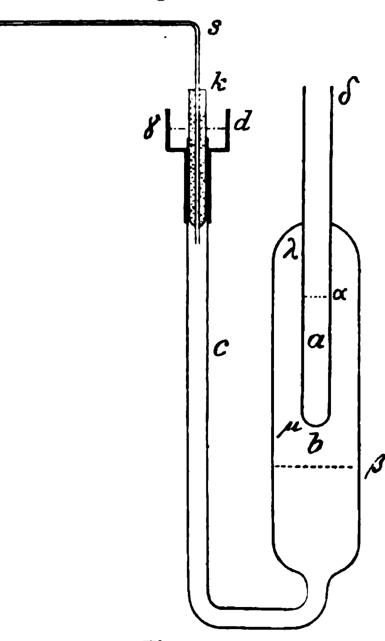
2) Methode des Einschmelzens. BUNSENS Eiskalorimeter.

Das BUNSENsche Eiskalorimeter[3] ist in Figur 42 abgebildet. Dasselbe besteht aus einem Probierrohr *a*, welches in ein weiteres Glasrohr *b* eingeschmolzen ist. Das letztere hat eine Fortsetzung in dem doppelt gebogenen Rohre *c*, welches

[1] H. KOPP, LIEB. Ann. Splbd. **3**. 1 u. 289. 1864 u. 1865. — [2] A. BETTENDORFF und A. WÜLLNER, POGG. Ann. **133**. 293. 1868. — [3] R. BUNSEN, ibid. **141**. 1. 1870.

Digitized by Google

oben einen eisernen Aufsatz d besitzt. Um das Instrument für den Gebrauch herzurichten, wird zunächst das Rohr b, nachdem es umgekehrt mit luftfreiem Wasser gefüllt, in der aufrechten Stellung bis b mit Quecksilber gefüllt. Nachdem das Rohr c durch einen Luftstrom getrocknet ist, wird auch c einschließlich der oberen Fassung bis γ mit Quecksilber gefüllt. Alsdann wird ein das Gefäß a unten umschließender Eiszylinder dadurch erzeugt, daß man durch den unteren Teil von a einen zu- und abfließenden, stark unter 0^0 abgekühlten Strom von Alkohol treten läßt. Der ganze Apparat wird zuletzt in ganz reinen Schnee gesetzt, sodaß er in seiner ganzen Ausdehnung die Temperatur 0^0 annimmt und schließlich wird das Skalenrohr s mit dem Korke k in das Rohr k fest eingesetzt, wodurch das Rohr s sich mit Quecksilber teilweise füllt.



Figur 42.

Wird in den so vorgerichteten Apparat, bei welchem die zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln von BUNSEN genau angegeben sind, ein warmer Körper bei δ eingeführt, so dient die von dem Körper während der Abkühlung bis 0^0 abgegebene Wärmemenge dazu, einen Teil des die Röhre a umgebenden Eiszylinders zu schmelzen. Hierdurch tritt eine Volumverminderung ein, deren Größe durch das Zurückgehen des Quecksilbers in dem Skalenrohre s genau meßbar ist.

Wenn 1 g Eis von 0^0 in Wasser von 0^0 verwandelt wird, so tritt hierbei eine Volumverminderung von 0,09070 cbm ein. Da nun zur Schmelzung von 1 g Eis nach BUNSEN 80,025 Wärmeeinheiten verbraucht werden, so wird die Zufuhr von einer Wärmeeinheit in das Eiskalorimeter eine Volumverminderung von

$$\frac{0{,}0907}{80{,}025} = 0{,}00113339 \text{ ccm}$$

hervorbringen.

Wird daher bei einem Versuche ein Körper von der Masse M und der Temperatur Θ in das Kalorimeter gebracht und dabei die Volumverminderung V beobachtet, so ist:

$$\frac{V}{0{,}00113339},$$

die von dem Körper abgegebene Wärmemenge. Die mittlere spezifische Wärme $c_{0,\Theta}$ des Köpers zwischen 0^0 und Θ ergibt sich daher aus der Gleichung:

$$M \cdot c_{0,\Theta} \cdot \Theta = \frac{V}{0{,}00113339}$$

oder

$$c_{0,\Theta} = \frac{V}{M \cdot \Theta \cdot 0{,}00113339}.$$

Das Kalorimeter von BUNSEN besitzt eine sehr große Empfindlichkeit und hat den Vorteil, daß es die Korrektion bezüglich des Einflusses der Umgebung

Digitized by Google

ganz überflüssig macht. Es beansprucht aber eine große Menge vollkommen reinen Schnees, weil nur ein solcher genau den Schmelzpunkt 0° besitzt. Da dieser oft nur sehr schwer zu haben ist, wurde von SCHULLER und WARTHA[1], folgende Abänderung mit gutem Erfolge eingeführt. Ein Gefäß, hinreichend groß um das BUNSENsche Kalorimeter aufzunehmen, wird mit destilliertem Wasser gefüllt und in eine Kältemischung gesetzt, sodaß sich an der inneren Wandung ein Eiszylinder von etwa 20—30 mm Dicke bildet. In dies Gefäß wird das BUNSENsche Kalorimeter so gesetzt, daß es die Eisschicht nicht berührt, sondern überall von Wasser umgeben ist, und dann wird das Gefäß mit einem Deckel, der die notwendigen Öffnungen für das Kalorimeter besitzt, bedeckt. Schließlich wird das Gefäß in einen weiteren Behälter auf Holzstutzen gesetzt, der Zwischenraum von Gefäß nnd Behälter mit Eis gefüllt und ebenso der Deckel mit Eis bedeckt. Wenn das letztere nicht vollkommen rein ist, so ist dies von keinem Einfluß auf das Kalorimeter; denn solange in dem Gefäße der Eiszylinder nicht weggeschmolzen ist, wird das Kalorimeter von einer Wasserschicht umgeben sein, welche genau 0° besitzt, weil letztere mit dem absolut reinen Eiszylinder in Berührung steht.

Ferner haben SCHULLER und WARTHA das Skalenrohr entfernt und dasselbe durch ein kurzes, nach abwärts gebogenes, mit einer feinen Spitze versehenes Rohr ersetzt, welches in einen kleinen Tiegel mit Quecksilber taucht. Durch die Gewichtsbestimmung des Tiegels vor und nach dem Versuche ergibt sich die Menge des von dem Kalorimeter eingesaugten Quecksilbers. Da eine Wärmeeinheit nach BUNSEN eine Volumveränderung von 0,0013339 ccm hervorbringt, so entspricht diese dem Gewicht von

$$0{,}0013339 \times 13{,}596 = 0{,}015416 \text{ g}$$

Quecksilber. Nach späteren Versuchen ist der Wert etwas größer, nämlich

nach SCHULLER und WARTHA[2]	0,015442 g	Quecksilber,
„ VELTEN[3]	0,01547 g	„

Nimmt man das Mittel sämtlicher Werte, so erhält man pro Wärmeeinheit (mittlere Grammkalorie) 0,01544 g Quecksilber. Hierbei ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1 gesetzt.

3) Methode des Erkaltens.

Bringt man einen erwärmten Körper in eine kältere Umgebung, so kühlt er sich ab. Die Geschwindigkeit dieser Abkühlung ist durch verschiedene Umstände bedingt; zunächst kommen bestimmte Eigenschaften des Körpers selbst in Betracht, nämlich das Emissionsvermögen E und die spezifische Wärme c des Körpers, dann die Oberfläche S und das Gewicht P desselben; außerdem spielt aber auch die Umgebung des Körpers eine Rolle, nämlich die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases und das Absorptionsvermögen der äußeren Hülle. Nimmt man an, daß der Körper zur Zeit o in eine Hülle gebracht werde, deren Temperatur konstant auf 0° gehalten wird, und daß ferner die Anfangstemperatur t_0 des Körpers so wenig von Null verschieden sei, daß das NEWTONsche Abkühlungsgesetz noch gültig ist, so ist die Temperatur t, die der Körper nach der Zeit z besitzt, durch die Gleichung gegeben

$$t = t_0 \cdot e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot z} \quad (1)$$

[1] A. SCHULLER u. V. WARTHA, Ber. d. chem. Ges. **8.** 1011. 1875; WIED Ann. **2.** 359. 1877; vgl. C. v. THAN, WIED. Ann. **13.** 84. 1881. — [2] A. SCHULLER u. V. WARTHA, WIED. Ann. **2.** 368. 1877. — [3] A. W. VELTEN, ibid. **21.** 31. 1884.

Digitized by Google

Hat man nun einen zweiten Körper, so wird für diesen die Zeit z' verstreichen, damit seine Temperatur unter den gleichen äußeren Bedingungen ebenfalls von t_0 bis t sinkt. Bezeichnet man bei diesem zweiten Körper die entsprechenden Größen durch Striche, so hat man

$$\frac{S \cdot E}{P c} z = \frac{S' E'}{P' c'} z' \quad . \tag{2}$$

Man verfährt nun so, daß man für alle zu untersuchenden Körper S und E gleich macht, indem man sie nacheinander in ein kleines Metallgefäß bringt. Dieses Gefäß wird bei allen Versuchen in die gleiche Hülle, die durch Eis auf 0^0 gehalten wird, eingesetzt. Das Metallgefäß enthält ein Thermometer, dessen Gefäß von der Substanz (bei festen Körpern in Pulverform) umgeben ist. Aus der obigen Gleichung ergibt sich, wenn $S = S'$ und $E = E'$ gesetzt wird,

$$\frac{c'}{c} = \frac{P}{P'} \cdot \frac{z'}{z} \quad . \tag{2a}$$

Hat man die Substanz in ein Gefäß, wie oben angegeben, gebracht, so ist der Wasserwert dieses Gefäßes, welches sich ja gleichfalls abkühlt, zu berücksichtigen. Nennt man den Wasserwert des Gefäßes w, so ist entsprechend der Gleichung (2a)

$$\frac{z}{P \cdot c + w} = \frac{z'}{P' c' + w}$$

und daher

$$c' = \left(\frac{z'}{z} P c + \frac{z' - z}{z} w\right) \frac{1}{P'} \quad . \tag{3}$$

Füllt man in dem ersten Falle Wasser in das Gefäß und setzt $c = 1$, so erhält man nach der Gleichung (3) aus der Beobachtung der Zeit z' die spezifische Wärme c'. So einfach hiernach diese Methode erscheint, so ist sie doch mit großen Schwierigkeiten verknüpft, sobald man an die Genauigkeit der Resulate nur mäßige Ansprüche macht. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß die Temperaturbestimmung wenigstens bei festen, pulverförmigen Körpern immer ungenau ist. Die einzelnen Teile des Pulvers haben verschiedene Temperaturen, sobald der Abkühlungsprozeß begonnen hat, und deshalb ist die angewandte Formel schon nicht mehr strenge richtig. Regnault hat in der Tat gezeigt, daß die Resultate, welche nach der Erkaltungsmethode selbst bei Metallpulvern erhalten wurden, je nach der Stärke, mit der die Pulver zusammengepreßt waren, große Unterschiede zeigen. Bei Flüssigkeiten läßt sich die Methode eher verwenden, steht aber auch hier, gegenüber der nach den anderen Methoden erreichbaren Genauigkeit, zurück.

4) Methode der Dampfkondensation. Dampfkalorimeter.

J. Joly[1] hat die Kondensationswärme des Wasserdampfes zur Bestimmung der spezifischen Wärme in folgender Weise verwandt. Der zu untersuchende Körper wird mit einem feinen Draht an der einen Seite einer Wage aufgehängt und durch Gewichte an der anderen Seite äquilibriert. Dann wird die den Körper umgebende Luft von der Temperatur t_1 durch gesättigten Wasserdampf von der

[1] J. Joly, Proc. Roy. Soc. **41**. 352. 1887; **45**. 218. 1890.

Digitized by Google

höheren Temperatur t_2 ersetzt. Es wird sich jetzt Wasserdampf auf der Oberfläche des Körpers kondensieren und zwar so lange, bis seine Temperatur t_2 geworden ist. Die Wage liefert das Gewicht w des kondensierten Dampfes. Bezeichnet λ die Kondensationswärme bei t_2, p das Gewicht und c die mittlere spezifische Wärme des Körpers zwischen t_1 und t_2, so ist

$$p \cdot c(t_2 - t_1) = w \cdot \lambda$$

oder

$$c = \frac{w\lambda}{p(t_2 - t_1)} \quad .$$

Durch REGNAULT ist die Kondensationswärme λ des Wasserdampfes als Funktion der Temperatur genau bestimmt; für 100^0 ist sie 536,5.

Damit von dem kondensierten Wasser nichts verloren geht, muß die Wägung ausgeführt werden, während der Körper sich im Dampf befindet; hierin liegt eine Schwierigkeit, die sich aber überwinden läßt. JOLY benutzte einen kleinen Bügel von Platindraht, der unten ein kleines Drahtnetz trug, in welches der zu untersuchende Körper gelegt wurde. Um etwa abtropfendes Kondensationswasser aufzufangen, hing unter dem Bügel eine kleine Platinschale. Nachdem das Ganze durch einen feinen Platindraht mit der Wage verbunden ist, wird dasselbe von zwei Halbkugeln aus Kupferblech allseitig umgeben. Diese Halbkugeln haben seitlich zwei Öffnungen, um den Dampf zu- bezw. abzuführen. Zum Schutze der Wage gegen Strahlung ist endlich die Kugel von einem Holzkasten eingehüllt. Nachdem die Temperatur des Körpers bestimmt ist, wird die Wage äquilibriert und dann nach Entfernung des Thermometers der Dampf zugeführt; nach einigen Minuten ist die Kondensation vollendet, wie sich daraus ergibt, daß das Gewicht des kondensierten Dampfes sich nicht mehr ändert. JOLY hat eine größere Zahl von Metallen untersucht und damit die Anwendbarkeit seiner Methode gezeigt; besonders ausgebildet wurde dann diese Methode, als JOLY die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen untersuchte; wir kommen hierauf später zurück.

Bald nach JOLY hat BUNSEN[1] ein Dampfkalorimeter beschrieben, welches in seiner Einrichtung von dem JOLYschen besonders dadurch abweicht, daß der Dampf nicht seitlich, sondern von unten zugeführt und oben durch eine besondere Vorrichtung abgesaugt wird. Durch Versuche mit Platin, Glas und Wasser hat BUNSEN gezeigt, daß die Übereinstimmung der Versuche nicht gegenüber denjenigen zurücksteht, die nach anderen Methoden erhalten wurden.

Da die Kondensationswärme des Wassers sehr groß ist, verlangt die Wägung w des kondensierten Wassers eine große Genauigkeit, um genügende Resultate zu erzielen. Bei den BUNSENschen Versuchen mit Platin betrug das Gewicht des Platins etwa 35 g, und das Gewicht des kondensierten Dampfes etwa 0,2 g. Bei den Versuchen von JOLY mit Luft war die kondensierte Dampfmenge, die durch die Luft allein bedingt war, noch geringer.

R. WIRTZ[2] hat das Dampfkalorimeter, an dem er noch einige zweckmäßige Veränderungen anbringt, benutzt, um die Verdampfungswärme einiger Flüssigkeiten zu bestimmen.

Auch F. NEESEN[3] hat ein Verdampfungskalorimeter konstruiert und einige Versuche mit demselben ausgeführt.

---

[1] R. BUNSEN, WIED. Ann. **31**. 1. 1887. — [2] K. WIRTZ, ibid. **40**. 438. 1890. — [3] F. NEESEN, ibid. **39**. 131. 1890.

Digitized by Google

Spezifische Wärme des Wassers.

Die Definition der Wärmeeinheit geht von der Wärmemenge aus, welcher 1 g Wasser zuzuführen ist, um die Temperatur derselben um 1° zu erhöhen. Wäre die spezifische Wärme des Wassers von der Temperatur unabhängig, so wäre die obige Definition vollständig. Diese Unabhängigkeit ist aber tatsächlich nicht vorhanden, und deshalb ist es notwendig, die Definition durch Angabe des Temperaturbereiches zu ergänzen. Gewöhnlich wird die Temperatur 0° als Ausgangspunkt gewählt und auf die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers bei kalorimetrischen Versuchen, bei denen das Kalorimeterwasser in den meisten Fällen eine Temperatur hat, die zwischen 15° und 20° liegt, keine Rücksicht genommen. Es liegt hierin eine Ungenauigkeit, deren Größe sich nur beurteilen läßt, wenn man die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur kennt.

Auf die Erforschung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur ist von verschiedenen Forschern eine große Mühe verwandt, ohne daß bisher die Frage mit der Genauigkeit gelöst wäre, welche im Interesse der Kalorimetrie wünschenswert erscheint.

Nachdem ältere Versuche[1] zu dem Resultate geführt hatten, daß die spezifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur abnehme, zeigte F. NEUMANN[2], daß dies nicht der Fall sei; setzt man die spezifische Wärme des Wassers bei 27° gleich 1, so fand NEUMANN die mittlere spezifische Wärme zwischen 27° und 100° gleich 1,0127.

1) Versuche von REGNAULT.

REGNAULT[3] hat in zwei Arbeiten die spezifische Wärme des Wassers untersucht. In der ersten bestimmte er die mittlere spezifische Wärme zwischen 15° und 98°, bezogen auf jene zwischen 8 und 15° als Einheit; er fand[4] 1,00709 und 1,00890, im Mittel daher 1,0080.

Bei der zweiten Methode benutzte REGNAULT eine Einrichtung, welche es gestattete, Wasser über 100° zu verwenden. Ein großes Kalorimeter, welches rund 100 kg Wasser enthielt, stand neben einem Wasserkessel, aus dem eine Röhre mit Hahn nahe zum Boden des Kalorimeters führte. Wurde der Hahn geöffnet, so strömte das erhitzte Wasser, durch den Druck des Dampfes im Kessel getrieben, aus einer großen Zahl kleiner Öffnungen, die das Ende der Röhre bildeten, in das Kalorimeter. Die Mischung des Wassers wurde noch durch eine Rührvorrichtung beschleunigt. Die zugeführte Wassermenge betrug rund 10 kg. Die Temperatur des erhitzten Wassers lag bei den verschiedenen Versuchen, deren 40 angestellt wurden, zwischen 107,7 und 190,36°, nach dem Luftthermometer gemessen. Die Anfangstemperatur im Kalorimeter variierte zwischen 8,27° und 14,07°, die Temperatursteigerung zwischen 8,82° und 15,98°. REGNAULT stellte das Resultat dieser Beobachtungen durch die Formel

$$c_t = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2$$

dar, in der c_t die wahre spezifische Wärme bei t^0 bedeutet. Die mittlere spezifische Wärme zwischen Null und t^0 wird daher

$$c_{0,t} = 1 + 0{,}00002\,t + 0{,}0000003\,t^2 \quad .$$

---

[1] Vgl. GEHLERS physik. Wörterbuch. — [2] F. NEUMANN, POGG. Ann. **23**. 40. 1831. — [3] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. II. Ser. **73**. 35. 1840. — [4] V. REGNAULT, Memoires de l'Academie **21**. 730. 1847.

Digitized by Google

Die Formel liefert folgende Werte:

Temperatur nach dem Luftthermometer t	Wahre spezifische Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spez. Wärme zwischen Null und t^0 $c_{0,t}$	Temperatur nach dem Luftthermometer t	Wahre spezifische Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spez. Wärme zwischen Null und t^0 $c_{0,t}$
0	1,0000	—	80	1,0089	1,0035
10	1,0005	1,0002	90	1,0109	1,0042
20	1,0012	1,0005	100	1,0130	1,0050
30	1,0020	1,0009	120	1,0177	1,0067
40	1,0030	1,0013	140	1,0232	1,0087
50	1,0042	1,0017	160	1,0294	1,0109
60	1,0056	1,0023	180	1,0364	1,0133
70	1,0072	1,0030	200	1,0440	1,0160

J. BOSSCHA[1] hat die Versuche REGNAULTs einer Neuberechnung unterworfen, nachdem er an den beobachteten Temperaturen Korrekturen angebracht hat, die sich auf die Reduktion der Angaben des Quecksilberthermometers auf die des Luftthermometers beziehen. Die BOSSCHAsche Formel für die wahre spezifische Wärme bei t^0 ist

$$c_t = 1 + 0,00022\,t \quad .$$

Es wird hiernach die spezifische Wärme bei 100^0 gleich 1,022 und bei 200^0 gleich 1,044.

Die REGNAULTsche Beobachtungsreihe wurde von VELTEN[2] mit den von REGNAULT selbst gegebenen Daten neu berechnet; hierbei stellte sich heraus, daß die Rechnungsergebnisse REGNAULTs für die mittlere spezifische Wärme bei einer großen Zahl von Versuchen durchaus nicht mit den Beobachtungen selbst stimmten. REGNAULT berechnete das Verhältnis der mittleren spezifischen Wärmen zwischen den Temperaturen T und t_1 einerseits, und t_1 und t_0 andererseits, oder

$$\frac{c_{T,t_1}}{c_{t_1,t_0}} \quad .$$

Hier bedeutet T die Temperatur des erhitzten Wassers, t_1 die End- und t_0 die Anfangstemperatur des Kalorimeters. REGNAULT berechnet für jeden einzelnen der 40 Versuche dieses Verhältnis größer als 1; dagegen zeigt VELTEN, daß die richtige Rechnung bei 13 Versuchen zu Werten führt, die kleiner als 1 sind. So findet REGNAULT, um nur ein Beispiel anzuführen, beim 40. Versuche, bei dem

$$T = 190,36 \quad ; \qquad t_1 = 29,43 \quad ; \qquad t_0 = 13,46$$

war, für das oben angegebene Verhältnis der spezischen Wärmen

$$1,01528 \quad ,$$

während die richtige Rechnung nach VELTEN nur

$$0,9799$$

liefert.

Der Unterschied beträgt 3,5 %. Da eine Aufklärung über die durch VELTEN nachgewiesenen Differenzen nicht gegeben ist, läßt sich die Versuchsreihe REGNAULTs nicht mehr verwerten, um ein sicheres Urteil über die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur zu gewinnen.

---

[1] J. BOSSCHA, POGG. Ann. Jubelbd. p. 549. 1874. — [2] A. W. VELTEN, POGG. Ann. 21. 45. 1884. Auf diese Arbeit VELTENs über die spezifische Wärme des Wassers werden wir später zurückkommen.

Digitized by Google

2) Versuche verschiedener Beobachter.

Schon vor den VELTENschen Berechnungen wurde die Sicherheit der Resultate REGNAULTS durch die Versuche anderer Forscher vermindert. PFAUNDLER und PLATTER[1] fanden in einer ersten Arbeit eine viel stärkere Änderung der spezifischen Wärme in dem Intervall von 0^0 bis 10^0, als sich nach REGNAULTS Formel ergab. Dieses Resultat erfuhr in einer zweiten Arbeit zwar eine Korrektion, indessen wurde doch bestätigt, daß die spezifische Wärme in der Nähe von 7^0 wahrscheinlich ein Maximum besitzt.

Auch die Versuche von HIRN[2] und von JAMIN und AMAURY[3] lieferten eine stärkere Änderung der spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur, als nach REGNAULTS Arbeit zu erwarten war. HIRN verfuhr so, daß er stets die gleiche Wärmemenge zuführte und die Anfangstemperaturen des Kalorimeterwassers variierte. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlen von HIRN mitgeteilt.

Anfangstemperatur des Kalorimeters	Temperaturerhöhung des Kalorimeters
0,500	1,203
5,251	1,164
9,750	1,149
14,219	1,139

Da die Temperaturerhöhung mit wachsender Anfangstemperatur des Kalorimeters abnimmt, so folgt daraus, daß die spezifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur zunimmt, und zwar beträchtlich; bei $14{,}5^0$ ist die spezifische um $5{,}6\,^0/_0$ größer als bei 1^0.

JAMIN und AMAURY erwärmten das Wasser durch einen galvanischen Strom und fanden durch vergleichende Versuche, die das Intervall von 0^0 bis 75^0 umfaßten, daß die spezifische Wärme des Wassers eine stetige Zunahme mit der Temperatur zeigte.

Endlich sind noch die Versuche von v. MÜNCHHAUSEN, Fräulein M. STAMO, HENRICHSEN, BAUMGARTNER und GEROSA zu nennen. Stellt man die wahre spezifische Wärme durch eine Formel von der Gestalt

$$c_t = 1 + at + bt^2$$

dar, so ergaben sich folgende Resultate bei den einzelnen Beobachtern:

Beobachter	a	b	Bemerkungen
REGNAULT	0,00004	0,0000009	zwischen 8^0 und 190^0
REGNAULT	0,00022	—	berechnet von BOSSCHA
JAMIN u. AMAURY	0,0011	0,0000012	zwischen 0^0 und 75^0
v. MÜNCHHAUSEN[4]	0,000425	—	„ 20 und 65
Fräulein STAMO[5]	0,001255	—	„ 15 und 80

[1] L. PFAUNDLER und H. PLATTER, POGG. Ann. **140.** 574; **141.** 537. 1870. — [2] G. A. HIRN, C. R. **70.** 592 u. 831. 1870. — [3] JAMIN u. AMAURY, C. R. **70.** 661. 1870. — [4] W. v. MÜNCHHAUSEN, WIED. Ann. **1.** 592. 1877, mitgeteilt von A. WÜLLNER, und **10.** 284. 1880, wo WÜLLNER eine neue Berechnung der Versuche, die nach der Mischungsmethode angestellt wurden, durchführt. — [5] M. STAMO (Dissert. Zürich 1877; Beibl. **3.** 344. 1879) bediente sich eines Kupfergefäßes, welches mit Kupferkörnern gefüllt war und in welches Wasser von bekannter höherer Temperatur gegossen wurde. Es ergab sich aus Versuchen, bei denen das Wasser auf 60—80^0 erwärmt war, das oben angegebene Resultat. Ferner machte dieselbe Verfasserin Versuche mit zwei Kalorimetern, die durch den gleichen elektrischen Strom erwärmt wurden, und erhielt so das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Wassers für zwei Temperaturen. Diese Versuche lieferten für a einen kleineren Wert, nämlich 0,000849.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Beobachter	a	b	Bemerkungen
HENRICHSEN[1]	0,0003156	0,000004045	„ 0 und 100
BAUMGARTNER[2]	0,000307	—	„ 0 und 100
GEROSA[3]	0,0011	0,000006	„ 5 und 24

Um eine Übersicht über die Resultate zu geben, sind in der folgenden Tabelle die wahren spezifischen Wärmen des Wassers bei 20° und 100° mitgeteilt, jene bei 0° gleich 1 gesetzt.

Beobachter	bei 20°	bei 100°
REGNAULT	1,0012	1,0130
REGNAULT, berechnet von BROSSCHA .	1,0044	1,0220
JAMIN und AMAURY	1,0225	1,1220
v. MÜNCHHAUSEN	1,0085	1,0425
Fräulein STAMO	1,0251	1,1255
HENRICHSEN	1,0079	1,0720
BAUMGARTNER	1,0061	1,0307
GEROSA	1,0244	—

Bei 20° beträgt der Unterschied des größten und kleinsten Wertes über 2%, bei 100° über 11%.

3) Versuche von ROWLAND.

Eine sehr genaue Untersuchung hat ROWLAND[4] in Baltimore ausgeführt, als er den Arbeitswert der Wärmeeinheit von neuem bestimmte. Das Kalorimeter hatte einen Wasserwert von etwa 9 kg; die Temperatursteigerung wurde etwa je zwei Minuten beobachtet und betrug in diesem Zeitintervall mehr als 1°. Die Zahlen, die ROWLAND für das gleiche Temperaturintervall als Arbeitswert der Wärmeeinheit ableitet, zeigten sehr geringe Unterschiede, dagegen nahmen diese Werte mit wachsender Temperatur des Kalorimeters regelmäßig bis zu etwa 30° ab.

Im folgenden sind die Arbeitswerte der Wärmeeinheit in Kilogrammmetern für 1° C., bezogen auf die Breite von Baltimore, wie sie von ROWLAND bei den Temperaturen t gefunden sind, angegeben.

Temperatur t	5		10		15		20		25		30°
Arbeitswert	429,8		428,5		427,4		426,4		425,8		425,6
Differenz . .		1,3		1,1		1,0		0,6		0,2	

Da die Arbeitswerte ihrer Natur nach von der Temperatur unabhängig sind, beweisen diese Zahlen, daß die spezifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur bis 30° abnimmt, und zwar in dem gleichen Verhältnis, wie die Arbeitswerte.

ROWLAND prüfte dieses Resultat durch direkte Versuche nach der Mischungsmethode und bestätigte dasselbe; wir werden auf diese Versuche zurückkommen. Später wurde mit ROWLANDS Apparat die spezifische Wärme des Wassers nach der Mischungsmethode von G. A. LIEBIG[5] mit einem ähnlichen Apparat untersucht; auch diese Versuche werden später Erwähnung finden.

[1] S. HENRICHSEN (WIED. Ann. **8.** 83. 1879) verwendete das BUNSENsche Eiskalorimeter zu seinen Versuchen. — [2] BAUMGARTNER (WIED. Ann. **8.** 648. 1879), mitgeteilt von L. PFAUNDLER; es wurde die Mischungsmethode benutzt. — [3] G. G. GEROSA (Beibl. **6.** 222. 1882) benutzte die Mischungsmethode; die oben angegebenen Konstanten gelten für das Intervall von 0 bis 2 und von 5,5 bis 25°. In der Nähe von 4,4° findet sich ein Maximum der spezifischen Wärme. — [4] H. A. ROWLAND, Proc. of the Amer. Acad. of arts and sc., p. 75. 1879. — [5] G. A. LIEBIG, SILL. Journ. **26.** 57. 1883.

Digitized by Google

4) Versuche über die spezifische Wärme des unterkühlten Wassers.

Da die spezifische Wärme des Wassers zwischen 20 und 30° ein Minimum besitzt, war es interessant, zu untersuchen, wie sich dieselbe unterhalb 0° bei unterkühltem Wasser verhält. M. MARTINETTI[1] fand, daß die spezifische Wärme auch unterhalb 0° mit abnehmender Temperatur zunimmt. Es ergab sich die mittlere spezifische Wärme des Wassers

zwischen 0 und − 1	1,0003
„ 0 „ − 2	1,0005
„ 0 „ − 3	1,0008
„ 0 „ − 4	1,0010
„ 0 „ − 5	1,0012
„ 0 „ − 6,2	1,0016

Später wurde von BARNES und LESTER COOKE[2] dies Resultat, wenigstens dem Sinne nach, bestätigt; die Beobachtung reichte bis − 5,5°. Die Forscher geben für die spezifische Wärme bei − 5,5°, bezogen auf Wasser von + 16° als Einheit

$$\frac{c_{-5}}{c_{16}} = 1,01588 \quad .$$

Berechnet man aus den Beobachtungen von MARTINETTI dieselbe Größe, so findet man zunächst

$$\frac{c_{-5}}{c_0} = 1,0026$$

und daraus, indem $\frac{c_{16}}{c_0} = 0,9920$ gesetzt wird (vgl. die spätere Zusammenfassung der Resultate, p. 174),

$$\frac{c_{-5}}{c_{16}} = 1,01068 \quad .$$

Die Differenz beträgt also 0,52 %.

Die Beobachtungen MARTINETTIS stimmen sehr nahe überein mit den Resultaten, die sich aus der Formel ergeben, welche von BARTOLI und STRACCIATI auf Grund ihrer Versuche über die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 35° angestellt wurde.[3] Es ergab sich:

Temperatur	0	− 1	− 2	− 3	− 4	− 6°
Spezifische Wärme, beobachtet von MARTINETTI	1,0000	1,0005	1,0010	1,0015	1,0020	1,0031
Spezifische Wärme, berechnet von BARTOLI u. STRACCIATI	1,0000	1,0006	1,0012	1,0018	1,0024	1,0036

5) Versuche von VELTEN und DIETERICI.

Im Jahre 1884 teilte VELTEN[4] eine große Versuchsreihe über die spezifische Wärme des Wassers mit. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode und mit dem BUNSENschen Eiskalorimeter angestellt. Bei der Mischungsmethode variierte die Anfangstemperatur des kalten Wassers zwischen 4,74 und 18,97°, die Temperatur des warmen Wassers zwischen 41,1 und 99,6°. Die sämt-

[1] M. MARTINETTI, Atti Acc. Torino **25.** 565. 1890. — [2] H. T. BARNES u. H. LESTER COOKE, Phys. Rev. **15.** 65. 1902. — [3] A. BARTOLI u. E. STRACCIATI, vgl. die später angegebenen Beobachtungen, sowie Beibl. **17.** 1037. 1893. — [4] A. W. VELTEN, WIED. Ann. **21.** 31. 1884; vgl.: Eine Besprechung dieser Versuche und derjenigen früherer Forscher durch A. v. OETTINGEN, Mém. de l'Acad. de St. Petersbourg VII. ser. **32.** 34. 1885.

Digitized by Google

lichen Versuche von Velten lieferten das Resultat, daß die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 25 und 100° kleiner ist, als diejenige zwischen 16 und 25°; es ergab sich nämlich aus drei verschiedenen Beobachtungsreihen:

$$\frac{c(26{,}8 \text{ bis } 97{,}4)}{c(26{,}8 \text{ bis } 16{,}56)} = 0{,}9924$$

und bei nicht viel verschiedenen Temperaturgrenzen

$$0{,}9888 \text{ und } 0{,}9941 \quad .$$

Die Versuche mit dem Eiskalorimeter bestätigten die Resultate jener nach der Mischungsmethode; im speziellen folgerte Velten aus den Versuchen:

a) Zwischen Null und 7,31° ist die mittlere spezifische Wärme die größte, die überhaupt zwischen Null und 100° vorkommt.

b) Zwischen 7,31 und 10,87° ist dieselbe um mehr als 3,3% kleiner, dann steigt die spezifische Wärme und erreicht zwischen 14 und 27° ein Maximum. Die von Velten angegebene Formel, welche außer seinen eigenen Versuchen auch die von einigen anderen Beobachtern verwertet, ist folgende

$$c_t = 1 - 0{,}0_2 146255 t + 0{,}0_4 23798 t^2 - 0{,}0_6 10716 t^3 \quad .$$

Hiernach wird die spezifische Wärme bei 100° gleich 0,9846 und die mittlere zwischen Null und 100° gleich 0,9794, beide Werte bezogen auf 1,0000 bei 0°.

Dieterici[1] hat eine Bestimmung des mechanischen Äquivalents der Wärme auf elektrischem Wege ausgeführt und durch die Vergleichung mit den Rowlandschen Werten einen Zahlenwert für die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen Null und 100° gefunden. Als Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit fand Dieterici im absoluten Maßsystem (g, cm, sec)

$$424{,}36 \times 10^5 \quad .$$

Dieser Zahl liegen folgende Konstanten zugrunde: a) 1 g Wasser von 100° vermag bei seiner Abkühlung auf 0° so viel Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, daß die entstehende Volumdifferenz gleich dem Volumen von 1,544 g Quecksilber von 0° ist; das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° ist 13,956; b) ein elektrischer Strom von 1 Ampère schlägt in einer Sekunde 0,0011183 g Silber nieder; c) der Widerstand eines Ohms ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106 cm Länge bei 0°. Diese Konstanten sind alle genügend sicher gestellt, bis auf die letzte: Nach übereinstimmenden neueren Versuchen entspricht 1 Ohm einer größeren Länge als 106 cm Quecksilber; begnügt man sich mit einer Dezimale, so hat man 106,3 cm einzusetzen. Hiermit wird der von Dieterici gefundene Wert des Äquivalents

$$424{,}36 \times \frac{106}{106{,}3} 10^5 = 423{,}2 \cdot 10^5 = J_{0,100} \quad .$$

Der Index (0,100) ist hinzugefügt, um die zugrunde gelegte Wärmeeinheit anzudeuten; die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen Null und 100 ist gleich 1 gesetzt.

Um das vorstehende Resultat mit den Rowlandschen Werten zu vergleichen, sind die letzteren ebenfalls in absoluten Einheiten auszudrücken. Die Beschleunigung g in Baltimore ist gleich 9,8005 m, und daher sind die Werte Rowlands, welche in Kilogrammmetern angegeben sind, mit

$$9{,}8005 \cdot 10^4$$

[1] C. Dieterici, Wied. Ann. 33. 417. 1888.


Digitized by Google

zu multiplizieren, um sie in absoluten Einheiten (g, cm, sec) zu erhalten. Dies liefert für 15°

$$427{,}4 \cdot 9{,}8005 \cdot 10^4 = 418{,}9 \cdot 15^5 = J_{15} \quad .$$

Es folgt also für das Verhältnis der spezifischen Wärmen (mittlere zwischen Null und 100°, und bei 15°)

$$\frac{c_{0.100}}{c_{15}} = \frac{423{,}2}{418{,}9} = 1{,}0106 \quad .$$

Die absoluten Werte ROWLAADS für die p. 168 angegebenen Temperaturen sind:

Temperaturen t	5	10	15	20	25	30°
Arbeitswerte $\times 10^{-5}$	421,2	420,0	418,9	417,9	417,3	417,0

DIETERICI hat aus den Beobachtungen ROWLANDS über das mechanische Äquivalent der Wärme und aus seinen eigenen die spezifische Wärme des Wassers berechnet und dabei die Voraussetzung gemacht, daß die spezifische Wärme des Wassers sich zwischen 5° und 0° in derselben Weise linear mit der Temperatur ändert, wie nach ROWLANDS Beobachtungen zwischen[1] 5 und 10°, und daß ferner zwischen 30 und 100° die spezifische Wärme sich linear mit der Temperatur ändert. Die so gewonnenen Werte DIETERICIS sind die folgenden:

Temperatur	Spez. Wärme	Temperatur	Spez. Wärme	Temperatur	Spez. Wärme
0°	1,0000	40°	0,9934	80°	1,0182
10	0,9943	50	0,9995	90	1,0244
20	0,9893	60	1,0057	100	1,0306
30	0,0872	70	1,0120		

Die mittlere spezifische Wärme zwischen Null und 100° wird

$$c_{0,100} = 1{,}0045 \quad .$$

Die Berechnung ist so geführt, daß die Quotienten aus den Äquivalentwerten und den entsprechenden spezifischen Wärmen konstant werden. Es ist also nach ROWLANDS Werten (in absoluten Einheiten)

$$\frac{420{,}0}{0{,}9943} = \frac{417{,}9}{0{,}9893} = \frac{417{,}0}{0{,}9872} = 422{,}38 \quad ,$$

ferner nach DIETERICI

$$\frac{424{,}36}{1{,}0045} = 422{,}32 \quad .$$

Die von DIETERICI berechneten Werte der spezifischen Wärme stimmen mit den Mischungsversuchen von v. MÜNCHHAUSEN und VELTEN bis zu 65° genügend überein, dagegen zeigen sich in höheren Temperaturen bedeutende Abweichungen. Diesem Ergebnis steht aber gegenüber, daß die Resultate von HENRICHSEN in den höheren Temperaturen entgegengesetzte Abweichungen zeigen, wie die VELTENschen Versuche.

6) Versuche von BARTOLI und STRACCIATI.

In der neueren Zeit wurden sehr ausgedehnte Versuche von BARTOLI und STRACCIATI[2] mitgeteilt. Sie benutzten die Mischungsmethode und zwar in drei-

---

[1] In der Arbeit DIETERICIS steht p. 440 zwischen 5 und 30°, anstatt zwischen 5 und 10°; Herr DIETERICI hatte die Güte, den Referenten hierauf aufmerksam zu machen. — [2] A. BARTOLI u. E. STRACCIATI, Nouv. Cim. (3) **32**. 19. 97. 215. 1892; Beibl. **17**. 638. 1893.

Digitized by Google

fach verschiedener Weise: a) Metallkugeln (fünf verschiedene Metalle) wurden auf 100^0 erhitzt und in das Wasser des Kalorimeters gebracht; b) Wasser von 0^0 wurde mit dem Wasser des Kalorimeters gemischt; c) Wasser verschiedener Temperaturen wurde mit dem Wasser des Kalorimeters gemischt. Das Wasser des Kalorimeters variierte zwischen 150 und 8000 g, das Gewicht der Metallkugeln zwischen 118 und 2830 g. Die benutzten 27 Thermometer wurden mit dem Gasthermometer verglichen und alle Korrektionen genau ermittelt, insbesondere war auch auf die Korrektion für etwaige Verschiebung des Nullpunktes Rücksicht genommen. Die Versuche, deren Zahl über 2000 war, lieferten die spezifische Wärme zwischen 0^0 und 31^0 C. Setzt man die spezifische Wärme des Wassers bei 15^0 gleich 1, so sind die spezifischen Wärmen bei der

Temperatur t . .	0	5	10	15	20	25	30°
Spezifische Wärme	1,0066	1,0038	1,0015	1,0000	0,9995	1,0000	1,0019

Diese Werte zeigen eine Abnahme bis 20^0 und dann wieder eine schwache Zunahme. Die Differenz zwischen der spezifischen Wärme bei 0^0 und dem Minimum bei 20^0 ist 0,0071, während nach den obigen Zahlen von DIETERICI die Differenz von 0^0 und dem Minimum bei 30^0 gleich 0,0128 ist.

Eine Vergleichung der vorliegenden Beobachtungen macht es in hohem Maße wahrscheinlich, daß die spezifische Wärme des Wassers von 0^0 an bis zur Temperatur von $20-30^0$ abnimmt. Aus den Beobachtungen von DIETERICI und den Beobachtungen von ROWLAND folgt dann weiter, daß die mittlere spezifische Wärme zwischen 0^0 und 100^0 größer ist, als bei einer Temperatur zwischen 5^0 und 30^0. Diese Beobachtungen, welche den Arbeitswert der Wärmeeinheit bestimmen, dürften in der Tat die sichersten Resultate über die Veränderung der spezifischen Wärme liefern.

7) Versuche von E. LÜDIN.

Im Jahre 1895 wurden von E. LÜDIN[1] Mischungsversuche mit sehr großer Sorgfalt ausgeführt, aus denen sich ergab, daß in der Tat die spezifische Wärme des Wassers bei einer Temperatur in der Nähe von 25^0 ein Minimum besitzt, wie dies zuerst von ROWLAND bemerkt wurde. Bei den LÜDINschen Versuchen hatte das Kalorimeterwasser nahezu das gleiche Temperaturintervall, nämlich von $11-18^0$, für alle Versuche der ersten Gruppe, bei denen das zufließende Wasser Temperaturen zwischen 29^0 und $97{,}5^0$ hatte. Bei der zweiten Gruppe wurde das Kalorimeterwasser von $7-11^0$ bezw. von $2-11^0$ erwärmt, während das zerfließende Wasser 18^0 hatte. Die Versuche liefern das Verhältnis je zweier mittlerer spezifischer Wärmen und aus diesen Verhältnissen wurde die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur berechnet. Die LÜDINsche Formel lautet:

$$c_t = 1 - 0{,}00076668\,t + 0{,}000019598\,t^2 - 0{,}0000001162\,t^3 \quad .$$

Diese Formel liefert Werte, welche bis 30^0 nahe mit den ROWLANDschen Resultaten und jener von BARTOLI und STRACCIATI übereinstimmen; dagegen liefert die Formel für den Quotienten

$$\frac{c_{0,100}}{c_{15}} = \frac{0{,}9979}{0{,}9925} = 1{,}0054 \quad .$$

Während aus den Beobachtungen von ROWLAND und DIETERICI, wie oben angegeben, für das gleiche Verhältnis 1,0106 folgt. Der Unterschied beträgt etwa 0,5 %.

[1] E. LÜDIN, Inaug.-Dissert. Zürich 1895.


Digitized by Google

8) Neue Formel für die spezifische Wärme des Wassers.

Im folgenden ist eine Formel angegeben, welche in den unteren Temperaturen bis 30° den Beobachtungen von ROWLAND, LIEBIG, BARTOLI und STRACCIATI, sowie von LÜDIN genügend entspricht. Für die oberen Temperaturen wurde als maßgebend die Forderung hingestellt, daß der Mittelwert des Wärmeäquivalents aus den ROWLANDschen Beobachtungen dem von DIETERICI bestimmten Wärmeäquivalent gleich wird.

Die Formel ist folgende:

$$c_t = 1 - 0{,}0006684\,t + 0{,}00001092\,t^2 \quad .$$

Die Formel liefert ein Minimum bei 30,6°.

Aus den Beobachtungen über das Wärmeäquivalent, ausgedrückt in absoluten Einheiten ergibt sich:

Temp. t	Äquivalent $J \cdot 10^{-5}$	Spezifische Wärme c	$\frac{J}{c}\,10^{-5}$	Temp. t	Äquivalent $J \cdot 10^{-5}$	Spezifische Wärme c	$\frac{J}{c}\,10^{-5}$
5°	421.2	0,9969	422,5	25°	417,8	0,9901	421,5
10	420,0	0,9944	422,4	30	417,0	0,9898	421,3
15	418,9	0,9924	422,1	35	517,8	0,9900	421,5
20	417,9	0,9910	421,7				

Das Mittel der Werte

$$\frac{J}{c} \cdot 10^{-5} = 421{,}9 \quad .$$

Die Maximaldifferenz dieses Mittelwertes gegenüber den Einzelwerten ist 0,14 %.

Korrigiert man, wie oben gesehen, den Wert von DIETERICI, indem man für 1 Ohm 106,3 cm statt 106,0 cm Quecksilber setzt, so erhält man

$$J_{0,100} \times 10^{-5} = 423{,}2 \quad .$$

Nach der obigen Formel ist die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100°

$$c_{0,100} = 1{,}0030$$

und hiermit wird

$$\frac{J_{0,100} \times 10^{-5}}{c_{0,100}} = 421{,}9 \quad ,$$

also identisch mit dem aus ROWLANDS Beobachtungen sich ergebenden Mittelwert.

ROWLANDS Beobachtungen[1]							LIEBIGS Beobachtungen[2]						
Nr.	t_1	t_2	t_3	$(c_{1,2})/(c_{2,3})$ beob.	$(c_{1,2})/(c_{2,3})$ ber.	Differenz	Nr.	t_1	t_2	t_3	$(c_{1,2})/(c_{2,3})$ beob.	$(c_{1,2})/(c_{2,3})$ ber.	Differenz
1	0	18	27	1,0025	1,0046	− 0,0010	1	0	14	17	1,0030	1,0038	− 0,0008
2	0	21	34	1,0062	1,0046	+ 0,0016	2	0	17	22	1,0015	1,0042	− 0,0027
3	0	17	29	1,0024	1,0048	− 0,0024	3	0	19	30	1,0057	1,0047	+ 0,0010
4	0	18	30	1,0067	1,0048	+ 0,0019	4	0	20	31	1,0051	1,0046	+ 0,0005
5	0	16	24	1,0010	1,0044	− 0,0034	5	0	21	28	1,0032	1,0043	− 0,0011
6	0	17	25	1,0027	1,0045	− 0,0018	6	0	23	30	1,0043	1,0042	+ 0,0001
7	0	21	28	1,0045	1,0043	+ 0,0002	7	0	24	29	1,0045	1,0042	+ 0,0003
8	20	24	29	0,9983	1,0006	− 0,0023	8	20	24	29	0,9980	1,0006	− 0,0026
9	21	29	38	0,9954	1,0003	− 0.0057	9	21	24	31	0,9989	1,0006	− 0,0017
							10	25	27	31	0,9995	1,0002	− 0,0007

[1] ROWLAND, l. c. — [2] LIEBIG, l. c.

Digitized by Google

Eine Vergleichung der nach der Formel berechneten Werte mit den Beobachtungen ROWLANDS und LIEBIGS, die aus Mischungsversuchen abgeleitet sind, gibt die vorhergehende Tabelle. Den drei Temperaturen t_1, t_2, t_3 entsprechen die mittleren spezifischen Wärmen $c_{1,2}$ und $c_{2,3}$. Das Verhältnis dieser Größen ist beobachtet und berechnet.

Die Differenz in der ersten Reihe erreicht einmal 0,57 $^0/_0$; in der zweiten Reihe (von LIEBIG) ist die Maximaldifferenz nur 0,27 $^0/_0$.

9) Zusammenfassung der Resultate.

Wie die folgende Übersicht, welche eine Vergleichung verschiedener Beobachtungen bis 30° enthält, zeigt, stimmen die Werte für die spezifische Wärme des Wassers bis zu dieser Temperatur genügend überein.

Die Beobachtungen ROWLANDS über das mechanische Wärmeäquivalent haben eine kleine Korrektur durch J. PERNET[1] erhalten, weil ROWLAND seinen Temperaturmessungen die nicht deprimierten Eispunkte zugrunde gelegt hatte; nachträglich ließ sich die Korrektur, wie PERNET hervorhebt, allerdings nicht mehr exakt anbringen. Ferner hat PERNET von den zahlreichen Beobachtungen BARTOLIS und STRACCIATIS nur die nach der Mischungsmethode ausgeführte bei der Berechnung berücksichtigt, weil bei den übrigen Versuchen die spezifische Wärme des verwandten Metalls, die mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist eine Rolle spielt. Setzt man die spezifische Wärme bei 15° gleich 1, so ist dieselbe bei 0° nach BARTOLI und STRACCIATI gleich 1,0080, nach LÜDIN gleich 1,0075. Um die ROWLANDschen Beobachtungen, die erst von 5° an beginnen, auf die Einheit von 0° zurückzuführen, ist für das Verhältnis c_0/c_{15} der Mittelwert aus den eben angegebenen Bestimmungen, nämlich 1,0077, vorausgesetzt.

bei der Temperatur von	Spezifische Wärme des Wassers nach ROWLAND, ber. von J. PERNET (1)	BARTOLI u. STRACCIATI, ber. von J. PERNET (2)	LÜDIN (3)	dem Mittelwert von (1), (2), (3) (4)	der Formel von p. 173 (5)	Differenz von (4) bis (5)
0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	± 0,0000
5	0,9977	0,9966	0,9967	0,9970	0,9969	+ 0,0001
10	0,9942	0,9938	0,9942	0,9941	0,9944	− 0,0003
15	0,9923	0,9920	0,9925	0,9923	0,9924	− 0,0001
20	0,9902	0,9914	0,9916	0,9911	0,9910	+ 0,0001
25	0,9895	0,9917	0,9914	0,9909	0,9901	+ 0,0008
30	0,9892	0,9928	0,9915	0,9912	0,9898	+ 0,0014

Die größte Differenz zwischen den Beobachtungen findet sich bei 30° und beträgt hier (BARTOLI und SRACCIATI einerseits und ROWLAND andererseits) 0,0036; bei derselben Temperatur findet sich auch die größte Differenz zwischen dem Resultat der Formel und dem Mittelwert der Beobachtungen, diese Differenz beträgt nur 0,0014. Man kann deshalb aus der obigen Vergleichung schließen, daß bis 30° die spezifische Wärme des Wassers genügend genau ermittelt ist.

Für die höheren Temperaturen ist dies nicht mehr der Fall, wie die folgende Tabelle zeigt. Vergleicht man die mittlere spezifische Wärme zwischen 100° und 15—20° mit jener in tieferen Temperaturen, so zeigen die Resultate ver-

[1] J. PERNET, Festschrift der Naturf. Gesellsch. Zürich 1896. p. 121.

Digitized by Google

schiedener Beobachter unter sich und daher auch mit der Formel teilweise sehr bedeutende Unterschiede.

Beobachter	t_1	t_2	t_3	$(c_{1,2})/(c_{2,3})$ beob.	ber.	Differenz
REGNAULT[1]	97,6	14,9	8	1,0071	1,0092	− 0,0021
REGNAULT	98,1	16,4	8	1,0089	1,0100	− 0,0011
BAUMGARTNER	98,16	14,51	1,36	1,0185	1,0078	+ 0,0107
BAUMGARTNER	98,15	22,30	12,10	1,0115	1,0132	− 0,0017
DIETERICI, ROWLAND	100	0	10	1,0069	1,0060	+ 0,0009
VELTEN[2]	99,6	21,96	15,64	0,9941	1,0139	− 0,0198
VELTEN	98,68	0	18,36	0,9845	1,0078	− 0,0183
HENRICHSEN[3]	98,72	0	24,91	1,0267	1,0086	+ 0,0181
LÜDIN[4]	100	0	15	1,0054	1,0106	− 0,0052

Die REGNAULTschen Beobachtungen und ebenso diejenigen von DIETERICI und ROWLAND stimmen sehr nahe mit der Formel überein. Da die Differenz gegenüber den BAUMGARTNERschen Werten das Zeichen wechselt, ist die Übereinstimmung mit der Formel ebenfalls ausreichend. Dagegen geben die Werte von VELTEN starke negative Differenzen, während der HENRICHSENsche Wert eine fast ebenso große positive Differenz darstellt; endlich liefert der Wert von LÜDIN ein Resultat, das nahezu 0,5 $^0/_0$ kleiner ist, als das nach der Formel berechnete. Die Formel schließt sich in den höheren Temperaturen den Beobachtungen von ROWLAND und DIETERICI über das Wärmeäquivalent an, wie das oben näher auseinander gesetzt ist; von den übrigen Versuchen in höheren Temperaturen sind die LÜDINschen wohl die genauesten; die Differenz zwischen DIETERICI–ROWLAND einerseits und LÜDIN andererseits bedarf aber noch an Aufklärung. In folgendem ist eine Zusammenstellung einiger Werte nach der Formel gegeben.

Spezifische Wärme des Wassers nach der Formel, p. 173.

Temp. t	Spezifische Wärme bei t^0	mittlere zwischen 0^0 u. t^0	Temp. t	Spezifische Wärme bei t^0	mittlere zwischen 0^0 u. t^0
0^0	1,0000	—	40^0	0,9907	0,9925
5	0,9969	—	50	0,9939	0,9924
10	0,9944	0,9970	60	0,9992	0,9931
15	0,9924	—	70	1,0067	0,9944
20	0,9910	0,9948	80	1,0164	0,9966
25	0,9901	—	90	1,0283	0,9994
30	0,9898	0,9933	100	1,0424	1.0030

10) Es ist mehrfach darauf hingewiesen[5], daß die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen, nicht scharf bestimmt ist und überhaupt nicht scharf bestimmbar sei. Deshalb ist vorgeschlagen, den hundertsten

[1] V. REGNAULT, Die Resultate aus der ersten Arbeit, vgl. p. 165. — [2] A. W. VELTEN, l. c. Der erste Wert ist aus Mischungsversuchen, der zweite mit dem Eiskalorimeter bestimmt. — [3] S. HENRICHSEN, l. c. — [4] E. LÜDIN, Der als beobachtet angegebene Wert ist aus der LÜDINschen Formel berechnet. — [5] Vgl. zu diesem Abschnitt: E. WARBURG, Referat über die Wärmeeinheit. Leipzig, J. A. Barth, 1900. WARBURG entscheidet sich hier für die 15^0-Wärmekalorie als Wärmeeinheit.

Digitized by Google

Teil der Wärmemenge, welche 1 g Wasser bei seiner Abkühlung von 100° auf 0° abgibt und die durch das BUNSENsche Eiskalorimeter scharf bestimmt werden kann, als Wärmeeinheit zu definieren. Diese Definition kommt darauf hinaus, die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1 zu setzen.[1]

Die meisten Versuche über die spezifischen Wärmen der verschiedenen Körper sind mit dem Kalorimeter, das eine Temperatur von 15—20° hatte, ausgeführt und dabei ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers in diesem Intervall gleich 1 gesetzt. Da in den unteren Temperaturen (von 0—30°) die Übereinstimmung in den Beobachtungen über die spezifische Wärme des Wassers eine ausreichende ist, läßt sich das Verhältnis der spezifischen Wärme in dem Intervall von 15—20° zu der spezifischen Wärme bei 0° genügend sicher ableiten. Es ist

$$\frac{\text{Mittlere spezifische Wärme zwischen } 15^0 \text{ und } 20^0}{\text{Wahre spezifische Wärme bei } 0^0} = 0{,}9918 \quad .$$

Dieser Quotient hat praktisch kaum eine Bedeutung, da die spezifische Wärme des Wassers bei 0° in den kalorimetrischen Versuchen keine Rolle spielt. Von großer Bedeutung ist dagegen die mittlere spezifische zwischen 0° und 100° im Verhältnis zu der spezifischen Wärme bei 15°; denn die erstere ist für das Eiskalorimeter maßgebend, und, um die Beobachtungen mit dem Eiskalorimeter auf die Beobachtungen nach der Mischungsmethode zurückzuführen, ist die Kenntnis des genannten Quotienten notwendig. Dieser Quotient zeigt aber nach den verschiedenen Beobachtern noch größere Differenzen; es ist nämlich[2]

$$\frac{\text{Mittlere spezifische Wärme des Wassers von } 0\text{--}100^0}{\text{Wahre spezifische Wärme bei } 15^0} = \frac{c_{0,100}}{c_{15}}$$

nach REGNAULT 1,0152; BAUMGARTNER 1,0107; VELTEN 0,9963; HENRICHSEN 1,0235; ROWLAND—DIETERICI 1,0106; LÜDIN[3] 1,0054; nach der Formel 1,0106.

Von diesen Beobachtungen entfernen sich die beiden extremen Werte 0,9963 von VELTEN und 1,0235 von HENRICHSEN wohl am meisten von der Wahrheit; nimmt man das Mittel der hier übrig bleibenden Werte, so erhält man 1,0105; diese Zahl weicht fast nicht von dem Mittel sämtlicher sechs Werte 1,0103 ab. Endlich liefert auch die Formel hiermit nahe übereinstimmend 1,0106. In der folgenden Zusammenstellung ist für den gedachten Quotienten der Wert 1,010 eingeführt.

Aus den Beobachtungen von ROWLAND, BARTOLI und STRACCIATI, und LÜDIN erhält man nach den Rechnungen von J. PERNET[4] in dem Intervall von 15—25° folgende Resultate (vgl. die Tabelle p. 174), bezogen auf die spezifische Wärme des Wassers von 15° gleich 1. Aus diesen Zahlen sind die übrigen berechnet.

[1] Die Wahl der so definierten Einheit der spezifischen Wärme des Wassers wurde zuerst von A. SCHULLER und W. WARTHA (WIED. Ann. **2.** 364. 1877) begründet und in ihren kalorimetrischen Untersuchungen benutzt. Die von BUNSEN (POGG. Ann. **141.** 1. 1870) mit dem Eiskalorimeter ermittelten spezifischen Wärmen verschiedener Körper beziehen sich auch schon auf die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° als Einheit, obwohl BUNSEN selbst angibt, daß die von ihm benutzte Einheit die spezifische Wärme des Wassers bei 0° sei. — [2] Die Zahlen sind aus den von den einzelnen Beobachtern aufgestellten Formeln berechnet. — [3] J. PERNET (Arch. sc. phys. **2.** 531. 1896) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Zahlen LÜDINS für die spezifische Wärme des Wassers einer kleinen Korrektion bedürfen, um die Thermometerangaben auf die Wasserstoffskala zu beziehen. — [4] J. PERNET, Naturf. Gesellsch. Zürich **2.** 121. 1896.

Digitized by Google

Wahre spezifische Wärme des Wassers			Mittlere spezifische Wärme des Wassers		
für die Temperatur	bezogen auf $c_{15} = 1$	bezogen auf die mittlere spez. Wärme des Wassers von 0° bis 100° gleich 1	für das Intervall	bezogen auf $c_{15} = 1$	bezogen auf die mittlere spez. Wärme des Wassers von 0° bis 100° gleich 1
15°	1,0000	0,9901	15—16°	0,9998	0,9899
16	0,9997	0,9898	16—17	0,9996	0,9897
17	0,9995	0,9896	17—18	0,9994	0,9895
18	0,9993	0,9894	18—19	0,9992	0,9893
19	0,9990	0,9891	19—20	0,9989	0,9890
20	0,9988	0,9889	20—21	0,9988	0,9889
21	0,9987	0,9888	21—22	0,9987	0,9888
22	0,9986	0,9887	22—23	0,9986	0,9887
23	0,9986	0,9887	23—24	0,9986	0,9887
24	0,9986	0,9887	24—25	0,9986	0,9887
25	0,9986	0,9887			

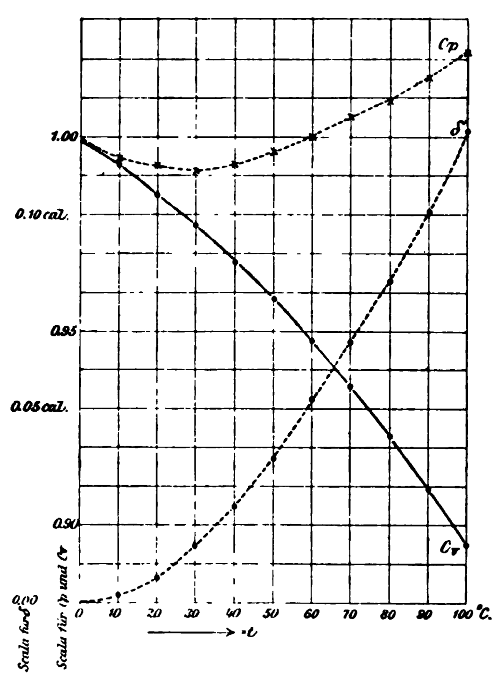
Die obigen Angaben für die mittlere spezifische Wärme des Wassers gestatten für jedes Intervall zwischen 15° und 25° die mittlere spezifische Wärme leicht zu berechnen.

11) Die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volumen.

Die Beobachtungen, die im vorhergehenden besprochen sind, liefern die spezifische Wärme c_p des Wassers bei konstantem Druck. Von dieser hat man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v zu unterscheiden, welche man erhalten würde, wenn man die Erwärmung des Wassers bei konstantem Volumen vornehmen würde. Diese Größe ist experimentell nur sehr schwer bestimmbar und ist bisher experimentell nicht ermittelt. Dagegen läßt sich nach der mechanischen Wärmetheorie die Differenz

$$c_p - c_v = \delta = -\frac{\vartheta}{J}\,\frac{\left(\frac{\partial_v}{\partial_\vartheta}\right)^2}{\left(\frac{\partial_v}{\partial_p}\right)}$$

berechnen; in diesem Ausdruck bezeichnet ϑ die absolute Temperatur, $\partial_v/\partial_\vartheta$ die Volumänderung für 1 g Wasser pro Grad Celsius; ∂_v/∂_p die Volumänderung ∂_v, dividiert durch die Druckänderung ∂_p bei der Temperatur ϑ, und endlich J das mechanische Äquivalent der Wärme.



Figur 43.

C. Dieterici[1] hat den Ausdruck für δ für die verschiedenen Temperaturen berechnet und dann nach der Gleichung

$$c_v = c_p - \delta$$

[1] C. Dieterici, Wied. Ann. 57. 351. 1896.

Digitized by Google

die spezifische Wärme c_v als Funktion der Temperatur ermittelt. Er findet so

$$c_{v,t} = 0,9996\{1 - 0,00072 \cdot t - 0,0000042 \cdot t^2\} \quad .$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, daß c_v mit wachsender Temperatur immer abnimmt, also nicht, wie c_p, bei einer bestimmten Temperatur ein Minimum hat; es läßt sich deshalb der Gang von c_v als Funktion der Temperatur leichter darstellen als der Gang von c_p. Aus der Figur 43 ersieht man, daß δ bei 100^0 den Wert 0,12 erreicht. Die Größe δ wird bei 4^0, weil hier $\partial_v/\partial_\vartheta$ gleich Null ist, selbst zu Null; bei 0^0 ist $\delta = 0,0004$; daher ist $c_{v,o} = c_{p,o} - 0,0004$. Da $c_{p,o} = 1,0000$ gesetzt ist, so wird $c_{v,o} = 0,9996$, wie auch die obige Formel ergibt.

Spezifische Wärme der festen Körper.

1) Abhängigkeit von der Temperatur.

Die spezifische Wärme der festen Körper wächst mit wachsender Temperatur, aber für die verschiedenen Körper in sehr verschiedenem Maße.

Für eine größere Anzahl von Körpern ist die mittlere spezifische Wärme zwischen 100 und etwa 15^0 später angegeben, wo das DULONG-PETITsche Gesetz der Atomwärmen behandelt ist.

Von älteren Versuchen seien die Resultate von DULONG und PETIT[1] erwähnt, die die mittlere spezifische Wärme zwischen Null und 100^0, bezw. zwischen Null und 300^0 bestimmten.

Mittlere spezifische Wärme	Eisen	Zink	Antimon	Silber	Kupfer	Platin	Glas
$c_{0,100}$	0,1098	0,0927	0,0507	0,0557	0,0949	0,0335	0,177
$c_{0,300}$	0,1218	0,1015	0,0549	0,0611	0,1013	0,0355	0,190
$\frac{c_{0,300} - c_{0,100}}{c_{0,100}}$	0,109	0,095	0,075	0,097	0,068	0,059	0,153

Von den neueren Versuchen ist im folgenden eine Zusammenstellung gemacht, um hervortreten zu lassen, welche Differenzen sich für die einzelnen Beobachter ergeben.

Spezifische Wärme bei der Temperatur t^0.

(Die Literaturangaben befinden sich auf den folgenden Seiten.)

Metalle	Temperatur	BÈDE	BYSTROM	NACCARI	VIOLLE	PIONCHON	LORENZ	JÄGER u. DIESSELHORST
Eisen, rein .	0^0	0,1053	0,1116	0,1044	—	0,1101	0,1050	0,1117[2]
	100	0,1195	0,1138	0,1151	—	0,1168	0,1165	0,1159
	200	0,1337	0,1188	0,1259	—	0,1268	—	—
	300	—	0,1267	0,1366	—	0,1401	—	—
	500	—	—	—	—	—	—	—

[1] DULONG u. PETIT, Ann. Chim. Phys. 7. 113. 1818. — [2] Die erste Zahl für jedes Metall, die von JÄGER und DIESSELHORST beobachtet ist, bezieht sich auf 18^0; die Einheit ist hier die spezifische Wärme des Wassers bei 15^0.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Metalle	Temperatur	BÈDE	BYSTROM	NACCARI	VIOLLE	PIONCHON	LORENZ	JÄGER u. DIESSELHORST
Roheisen . .	0°	—	0,1277	—	—	—	—	—
	100	—	0,1295	—	—	—	—	—
	200	—	0,1339	—	—	—	—	—
	300	—	0,1407	—	—	—	—	—
Silber . . .	0	—	0,0570	0,0545	—	0,0576	—	—
	100	—	0,0575	0,0566	—	0,0586	—	—
	200	—	0,0587	0,0588	—	0,0601	—	—
	300	—	0,0605	0,0609	—	0,0618	—	—
Platin . . .	0	—	0,0324	—	0,0317	—	—	—
	100	—	0,0327	—	0,0319	—	—	—
	200	—	0,0333	—	0,0341	—	—	—
	300	—	0,0347	—	0,0353	—	—	—
Zink . . .	0	0,0865	—	0,0907	—	—	—	0,0921 [1]
	100	0,0953	—	0,0951	—	—	—	0,0952
	200	0,1041	—	0,0996	—	—	—	—
	300	—	—	0,1040	—	—	—	—
Zinn . . .	0	0,0500	—	—	—	—	0,0536	0,0524 [1]
	100	0,0588	—	—	—	—	0,0578	0,0564
	200	0,0676	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—
Blei . . .	0	0,0286	—	0,0297	—	—	0,0308	—
	100	0,0324	—	0,0311	—	—	0,0308	—
	200	0,0362	—	0,0324	—	—	—	—
	300	—	—	0,0338	—	—	—	—
Antimon . .	0	0,0466	—	0,0486	—	—	0,0512	—
	100	0,0506	—	0,0503	—	—	0,0512	—
	200	0,0546	—	0,0519	—	—	—	—
	300	—	—	0,0536	—	—	—	—
Wismut . .	0	0,0269	—	—	—	—	0,0301	0,0292 [1]
	100	0,0309	—	—	—	—	0,0312	0,0303
	200	0,0349	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—
Kupfer . .	0	0,0910	—	0,0092	—	—	0,0897	—
	100	0,0956	—	0,0941	—	—	0,0942	—
	200	0,1002	—	0,0962	—	—	—	—
	300	—	—	0,0984	—	—	—	—
Kadmium .	0	—	—	0,0546	—	—	0,0558	0,0551 [1]
	100	—	—	0,0570	—	—	0,0563	0,0565
	200	—	—	0,0588	—	—	—	—
	300	—	—	0,0607	—	—	—	—
Aluminium .	0	—	—	0,2116	—	—	0,2043	0,214 [1]
	100	—	—	0,2211	—	—	0,2168	0,223
	200	—	—	0,2306	—	—	—	—
	300	—	—	0,2401	—	—	—	—
Nickel . .	0	—	—	0,1043	—	0,1084	—	0,1063 [1]
	100	—	—	0,1138	—	0,1129	—	0,1159
	200	—	—	0,1232	—	0,1173	—	—
	300	—	—	0,1327	—	—	—	—

[1] Die erste Zahl für jedes Metall, die von JÄGER und DIESSELHORST beobachtet ist, bezieht sich auf 18°; die Einheit ist hier die spezifische Wärme des Wassers bei 15°.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Metalle	Temperatur	BÈDE	BYSTROM	NACCARI	VIOLLE	PIONCHON	LORENZ	JÄGER u. DIESSELHORST
Palladium .	0°	—	—	—	0,0582	—	—	0,0585[1]
	100	—	—	—	0,0602	—	—	0,0616
	200	—	—	—	0,0622	—	—	—
	300	—	—	—	0,0642	—	—	—
Kobalt . .	0	—	—	—	—	0,1058	—	—
	100	—	—	—	—	0,1110	—	—
	200	—	—	—	—	0,1176	—	—
	300	—	—	—	—	0,1254	—	—

Über die in der vorstehenden Tabelle angegebenen Beobachtungen ist Folgendes zu bemerken.

BÈDE[2] untersuchte nach der Mischungsmethode bis zu Temperaturen von etwa 200°; die Metalle waren rein bis auf das Zink, das noch Blei enthielt. Die spezifische Wärme bei t^0 wurde durch die folgenden Formeln dargestellt:

Eisen . .	$c_t = 0{,}1053 + 0{,}000071\,t$
Kupfer . .	$c_t = 0{,}0910 + 0{,}000023\,t$
Zinn . . .	$c_t = 0{,}0500 + 0{,}000044\,t$
Zink . . .	$c_t = 0{,}0865 + 0{,}000064\,t$
Blei . . .	$c_t = 0{,}0286 + 0{,}000019\,t$
Antimon .	$c_t = 0{,}0466 + 0{,}000020\,t$
Wismut. .	$c_t = 0{,}0269 + 0{,}000020\,t$

BYSTRÖM[3] untersuchte ebenfalls nach der Mischungsmethode.

NACCARI[4] benutzte die Mischungsmethode nur für die höheren Temperaturen der Metalle als Kalorimeterflüssigkeit Petroleum. Die spezifischen Wärmen bei der Temperatur t werden durch die Formeln dargestellt:

Kupfer . .	$c_t = 0{,}0920 + 0{,}00002125\,t$
Antimon .	$c_t = 0{,}0486 + 0{,}00001672\,t$
Silber . .	$c_t = 0{,}0545 + 0{,}00002141\,t$
Kadmium .	$c_t = 0{,}0546 + 0{,}00002367\,t$
Aluminium	$c_t = 0{,}2116 + 0{,}00009507\,t$
Blei . . .	$c_t = 0{,}0297 + 0{,}00001358\,t$
Zink . . .	$c_t = 0{,}0907 + 0{,}00004440\,t$
Nickel . .	$c_t = 0{,}1043 + 0{,}00009460\,t$
Eisen . .	$c_t = 0{,}1044 + 0{,}0001075\,t$

Von VIOLLE[5] wurde die spezifische Wärme des Platins bis zu 1177° untersucht und zwar nach der Mischungsmethode. Es fand sich, daß die spezifische Wärme sich darstellen läßt durch

$$c_t = 0{,}0317 + 0{,}000012\,t \quad .$$

Hiernach ist die spezifische Wärme des Platins

bei	0	100	500	1000	1200°
	0,0317	0,0329	0,0377	0,0437	0,0461 .

Der gleiche Autor hat später die spezifische Wärme anderer Metalle bis zu hohen Temperaturen verfolgt. Beim Iridium wurde festgestellt[6], daß die gleiche

---

[1] Die erste Zahl für jedes Metall, die von JÄGER und DIESSELHORST beobachtet ist, bezieht sich auf 18°; die Einheit ist hier die spezifische Wärme des Wassers bei 15°. — [2] E. BÈDE, Mémoires cour. de l'Acad. de Belg. **27.** (2) 1. 1855. — [3] O. BYSTRÖM, Öfvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. Stockholm **17.** 307. 1860; Fortschritte **16.** 369. 1860. — [4] A. NACCARI, R. Acc. di Torino **23.** 107. 1887. — [5] J. VIOLLE, C. R. **85.** 543. 1877. — [6] J. VIOLLE, ibid. **89.** 702. 1879.

Digitized by Google

Formel wie für das Platin gilt; die Untersuchung wurde beim Iridium bis 1400° geführt.

Für andere Metalle wurden folgende Resultate gefunden:

Palladium[1] $c_t = 0{,}05820 + 0{,}00002\,t$ bis 1265° untersucht.

Das Gold[2] lieferte die spezifische Wärme

$$c_{0,100} = 0{,}0324$$
$$c_{0,600} = 0{,}0324$$
$$c_{0,900} = 0{,}0345$$
$$c_{0,1020} = 0{,}0352\ .$$

PIONCHON[3] hat die spezifische Wärme einiger Metalle bis zu sehr hohen Temperaturen untersucht. Dieselben wurden nach folgenden Formeln dargestellt:

Silber	von 0°	bis 907°	$c_t = 0{,}05758 + 0{,}0_5 88\,t + 0{,}0_7 18\,t^2$
Silber	von 907°	bis 1100	$c_t = 0{,}0748$
Zinn	von 232°,7	bis 1100	$c_t = 0{,}061293 + 0{,}0_4 209482\,t + 0{,}0_7 810344\,t^2$
Eisen, weich	von 0	bis 660	$c_t = 0{,}11012 + 0{,}0_4 506333\,t + 0{,}0_6 163998\,t^2$
Eisen	von 660	bis 720	$c_t = 0{,}57803 - 0{,}00287196\,t + 0{,}0_5 3585\,t^2$
Eisen	von 720	bis 1000	$c_t = 0{,}218$
Eisen	von 1050	bis 1200	$c_t = 0{,}19887$
Nickel	von 0	bis 230	$c_t = 0{,}10836 + 0{,}0_4 4466\,t$
Nickel	von 230	bis 400	$c_t = 0{,}183493 - 0{,}0_3 564\,t + 0{,}0_5 1399998\,t^2$
Nickel	von 400	bis 1150	$c_t = 0{,}099 + 0{,}0_4 675\,t$
Kobalt	von 0	bis 890	$c_t = 0{,}10584 + 0{,}0_4 457334\,t + 0{,}0_7 658281\,t^2$
Kobalt	von 890	bis 1150	$c_t = 0{,}0124 + 0{,}0_4 8\,t$

Aus diesen Formeln sind die spezifischen Wärmen bei 0°, 100° und 500° berechnet.

Spezifische Wärme	Silber	Zuwachs in Prozenten von 0°	Eisen	Zuwachs in Prozenten von 0°	Nickel	Zuwachs in Prozenten von 0°	Kobalt	Zuwachs in Prozenten von 0°
0°	0,05758	—	0,11012	—	0,10836	—	0,10584	—
100	0,05864	1,9	0,11682	6,1	0,11283	4,1	0,11107	5,0
500	0,06648	15,5	0,17623	60,0	0,13275	22,5	0,14616	38,1

Das Eisen zeigt mit wachsender Temperatur den größten Zuwachs der spezifischen Wärme. Zwischen 660 und 720° scheint bei diesem Metall eine Zustandsänderung vor sich zu gehen, da bei 700° die spezifische Wärme 0,3232 beträchtlich größer ist als von 720° an; es ist bemerkenswert, daß das Eisen in der Nähe von 700° die Eigenschaft verliert, magnetisch zu werden. Auch Nickel und Kobalt zeigen entsprechende Eigentümlichkeiten; Nickel zwischen 230 und 400° und Kobalt bei 900°.

Für Eisen wurde das gekennzeichnete Verhalten durch W. N. HARTLEY[4] bestätigt. Die spezifische Wärme des Eisens wird in den höheren Temperaturen fast konstant und nimmt dann mit wachsender Temperatur ab. HARTLEY fand für die spezifische Wärme

zwischen	750 und 1000°	0,213
„	954 und 1006°	0,218
„	1050 und 1700°	0,19887 .

[1] J. VIOLLE, ibid. **87.** 981. 1878. — [2] J. VIOLLE, ibid. **89.** 702. 1879. — [3] PIONCHON, ibid. **102.** 1122. 1886. — [4] W. N. HARTLEY, Electrician **39.** 86. 1897; Beibl. **21.** 853. 1897.

Digitized by Google

Nach J. W. Richards[1] wird die mittlere spezifische Wärme des Aluminiums durch die Formel

$$c_{t_1 t_2} = 0{,}2220 + 0{,}00005\,(t_1 + t_2)$$

bis zur Temperatur von 600° dargestellt.

Für Kupfer wurden die Versuche bis 900° fortgesetzt.[2] Die wahre spezifische Wärme bei t^0 ist

$$c_t = 0{,}0939 + 0{,}00003556\,t \quad . \quad .$$

Nach diesen Formeln wird die spezifische Wärme .

bei	0	100	200	400	600	800	900°
Aluminium	0,2220	0,2320	0,2420	0,2620	0,2820		
Kupfer	0,0939	0,0975	0,1010	0,1081	0,1152	0,1223	0,1259

Für Aluminium liegt noch eine ausgedehnte Versuchsreihe von W. Bontschew[3] vor, dessen Untersuchung das Temperaturintervall von (— 75°) bis + 500° umfaßt. Die Resultate sind in der Formel

$$c = 0{,}20890 + 1{,}6186 \cdot 10^{-4} \cdot t - 2{,}94246 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 + 4{,}61182 \cdot 10^{-10} \cdot t^3$$

dargestellt. Dieselbe liefert

bei	— 110	0	+ 100	200	300	400	500°
spez. Wärme	0,18931	0,20890	0,22261	0,23319	0,24343	0,25608	0,27392
Differenz . .	0,01959	1371	1058	1024	1265	1784	

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die spezifische Wärme des Aluminiums mit wachsender Temperatur dauernd zunimmt; diese Zunahme nimmt mit wachsender Temperatur zuerst ab, wird zwischen 200 und 300° ein Minimum, und nimmt dann wieder zu.

Bei Untersuchungen über das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Elektrizität hat L. Lorenz[4] die spezifische Wärme der Metalle bis 100° verfolgt. Die Resultate sind in der obigen Tabelle mitgeteilt.

Jäger und Diesselhorst[5] haben nach einer neuen elektrischen Methode die spezifische Wärme einiger Metalle bei 18 und 100° bestimmt; nach dieser Methode erhält man nicht, wie sonst, einen Mittelwert der spezifischen Wärme in einem gegebenen Temperaturintervall, sondern die wahre spezifische Wärme bei einer bestimmten Temperatur. Die Einheit, auf die sich die Zahlen der spezifischen Wärme in der obigen Tabelle beziehen, ist die spezifische Wärme des Wassers bei 15°, die gleich 4,186 Wattsekunden gesetzt ist.

Eine sehr genaue Bestimmung der spezifischen Wärme einiger Metalle wurde von A. Bartoli und E. Stracciati[6] ausgeführt. Die Werte stellen die mittlere spezifische Wärme des Metalls zwischen 15 und 100° dar, bezogen auf die spezifische Wärme des Wassers bei 15° gleich 1.

	$c_{15,100}$
Platin (mit Spuren von Iridium)	0,032238
Silber (mit 0,047 % Cu und 0,016 % Au)	0,056250
Zinn (mit 0,030 „ Fe „ 0,008 „ Pb)	0,055450
Blei (mit 0,030 „ Tl „ Spuren anderer Metalle) . .	0,030887
Kupfer I (mit 0,12 „ Sn „ 0,12 % Au)	0,093392
Kupfer II (mit 0,005 „ Sn „ Spuren anderer Metalle) . .	0,093045

[1] J. W. Richards, Chem. News **65**. 97. 1892. — [2] J. W. Richards, ibid. **68**. 58; **69**. 82. 1893. — [3] W. Bontschew, Inaug.-Diss. Zürich 1900; Beibl. **25**. 179. 1901. — [4] L. Lorenz, Wied. Ann. **13**. 422. 1881. — [5] W. Jäger u. H. Diesselhorst, Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt (3) p. 393. 1900. — [6] A. Bartoli u. E. Stracciati, Rendic. R. Ist. Lomb. **2**. 28. 1895; Beibl. **19**. 773. 1895.

Digitized by Google

Die spezifische Wärme des Quarzes hat PIONCHON[1] bis 1200° verfolgt. Zwischen Null und 400° ergibt sich

$$c_t = 0{,}1737 + 0{,}0_3394\, t - 0{,}0_727\, t^2 \quad .$$

Von 400 bis 1200° fand sich die spezifische Wärme konstant und zwar gleich 0,305.

SPRING[2] hat eine größere Untersuchung der Legierungen von Blei und Zinn ausgeführt, um zu untersuchen, ob die Legierungen sich in bezug auf die spezifischen Wärmen wie Gemenge verhalten oder nicht. Es wurde die Zunahme der Gesamtwärme Q' bestimmt, welche je 100 g der Legierung erhalten, wenn die Bestandteile einzeln von 100 bis 360° erwärmt würden. Ferner wurde die Zunahme der Gesamtwärme Q bestimmt, welche je 100 g der Legierung bei der gleichen Temperaturerhöhung empfangen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Legierung	Zunahme der Gesamtwärme der in der Legierung enthaltenen		Summe Q'	Q	$Q - Q'$
	Pb	Sn			
PbSn . . .	974,52	1155,31	2129,83	2530,00	400,17
Pb_2Sn . . .	1192,56	702,54	1895,10	2323,00	427,90
Pb_3Sn . . .	1285,90	507,81	1793,71	2176,34	382,63
Pb_4Sn . . .	1339,45	396,45	1735,90	2006,15	270,25
Pb_5Sn . . .	1373,57	325,50	1699,07	1930,06	230,99
Pb_6Sn . . .	1397,28	276,18	1673,46	1910,91	237,45
$PbSn_2$ . . .	714,86	1695,26	2410,12	2854,23	444,11
$PbSn_3$ . . .	564,60	2007,71	2572,31	3092,00	519,69
$PbSn_4$ . . .	466,37	2211,98	2678,35	3285,03	606,68
$PbSn_5$ . . .	397,52	2355,17	2752,09	3440,00	687,31
$PbSn_6$ . . .	346,10	2462,07	2808,17	3318,70	510,51

Da $Q > Q'$, so folgt, daß die in jeder Legierung enthaltene Gesamtwärme größer ist, als die Summe der Gesamtwärmen der Bestandteile. Untersucht man die spezifische Wärme hinreichend weit oberhalb des Schmelzpunktes, so findet man nach SPRING, daß die spezifische Wärme der Legierung sehr nahe mit der mittleren spezifischen Wärme der Bestandteile übereinstimmt. Das gleiche Resultat findet man nach REGNAULT bei den Legierungen, wenn die spezifische Wärme hinreichend weit unterhalb des Schmelzpunktes untersucht wird. Die oben angegebene Differenz ist also durch den Schmelzungsvorgang bedingt. SPRING schließt deshalb, daß beim Übergang der Legierung aus dem festen in den flüssigen Zustand zur molekularen Umlagerung eine Arbeit geleistet wird, deren Überschuß über die mittlere Schmelzwärme der Metalle durch die oben angegebene Differenz $(Q - Q')$ dargestellt wird.

Außerordentlich stark ist, wie H. F. WEBER[3] nachgewiesen hat, das Wachstum der spezifischen Wärmen von Bor, Silicium und Kohlenstoff mit steigender Temperatur. WEBER wurde zu diesen Versuchen durch die Verschiedenheit veranlaßt, welche die Resultate früherer Beobachtungen untereinander zeigten, und durch die große Abweichung, welche die genannten Elemente gegenüber dem DULONG-PETITschen Gesetze darstellten. Wir werden später darauf zurückkommen. Bis zur Temperatur von 300° benutzte WEBER das BUNSENsche Eiskalorimeter und bestimmte die Temperatur durch das Luftthermometer. In höheren Temperaturen benutzte WEBER die Mischungsmethode, indem er gleichzeitig mit zwei

[1] PIONCHON, C. R. **106**. 1344. 1888. — [2] W. SPRING, Bull. Ac. Belg. (3) **11**. 355. 1886. — [3] H. F. WEBER, POGG. Ann. **154**. 367. 1875.

Digitized by Google

Kalorimetern arbeitete; ein Stück Platin und die zu untersuchende Substanz wurden in einem Ofen auf die gleiche, zunächst unbekannte, Temperatur erhitzt und dann einzeln in die beiden Kalorimeter gebracht. Ist die spezifische Wärme des Platins als Funktion der Temperatur bekannt[1], so ergibt der Versuch mit Platin die Temperatur der erhitzten Substanz, welche in das zweite Kalorimeter eingeführt wurde. Die folgende Tabelle gibt die Resultate WEBERS wieder.

Temperatur	Spezifische Wärme	Zuwachs der spezifischen Wärme pro 1°	Temperatur	Spezifische Wärme	Zuwachs der spezifischen Wärme pro 1°
	Bor			**Silicium**	
− 39,6	0,1965	—	− 39,8	0,1360	—
+ 26,6	0,2382	0,000706	+ 21,6	0,1697	0,000550
76,7	0,2737	0,000708	57,1	0,1833	0,000386
125,8	0,3069	0,000676	86,0	0,1901	0,000235
177,2	0,3378	0,000601	128,7	0,1964	0,000148
233,2	0,3663	0.000508	184,3	0,2011	0,000085
			232,4	0,2029	0,000068
	Kohlenstoff (Diamant)			**Kohlenstoff (Graphit)**	
− 50,5	0,0635	—	− 50,3	0,1138	—
− 10,6	0,0955	0,000802	− 10,7	0,1437	0,000749
+ 10,7	0,1128	0,000812	+ 10,8	0,1604	0,000777
33,4	0,1318	0,000837	61,3	0,1990	0,000764
58,3	0,1532	0,000859	138,5	0,2542	0,000715
85,5	0,1765	0,000856	201,6	0,2966	0,000672
140,0	0,2218	0,000831	249,3	0,3250	0,000596
206,1	0,2733	0,000779	641,9	0,4454	—
247,0	0,3026	0,000771	822,0	0.4539	0,000047
606,7	0,4408	—	977,9	0,4670	0,000047
806,5	0,4489	0,000042			
985,0	0,4589	0,000054			

Den stärksten Zuwachs zeigt die spezifische Wärme des Diamants. Dieselbe steigt von 0,0635—0,4589, also auf den siebenfachen Betrag. Es zeigt sich aber, daß diese Zunahme hauptsächlich in Temperaturen bis 300° statt hat, oberhalb 600° ist der Zuwachs viel geringer, so zwar, daß hier die Änderung der spezifischen Wärme nicht größer ist, als bei anderen Körpern in viel niedrigeren Temperaturen.

Ferner beweist die Vergleichung von Diamant und Graphit, daß die spezifische Wärme derselben in niedrigeren Temperaturen bedeutende Abweichungen zeigt; bei − 50° ist die spezifische Wärme des Graphits um etwa 80 % größer, als die des Diamants. In höheren Temperaturen wird diese Differenz aber immer kleiner und bei 980° beträgt sie nur mehr 1,7 %.

Die spezifische Wärme des amorphen Bor ist später von H. MOISSAN und H. GAUTIER[2] mit dem Eiskalorimeter untersucht und bis zur Temperatur von 234,4° ermittelt. Es wurde für die mittlere spezifische Wärme gefunden:

Mittlere spezifische Wärme .	0,3066	0,3776	0,4333
zwischen	0 u. 100	100 u. 192,3	192,3 u. 234,3°

Die hier gefundene Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur ist noch bedeutend größer, als oben nach WEBER. Extrapoliert man, so würde sich bei 400° die spezifische Wärme gleich 0,582 ergeben.

[1] WEBER benutzt die von POUILLET (C. R. 3. 782. 1836) ermittelte Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Platins von der Temperatur nach der Formel, welche die mittlere spezifische Wärme zwischen t_2 und t_1 liefert:

$$c_{t_2, t_1} = 0{,}03237 + 0{,}000041\,(t_2 + t_1)$$

[2] H. MOISSAN u. H. GAUTIER, Ann. Chim. Phys. (7) 7. 568. 1896.


Digitized by Google

Von U. BEHN[1] wurde die spezifische Wärme bis zu sehr niedrigen Temperaturen für einige Metalle verfolgt. Zur Abkühlung der Metalle wurde feste Kohlensäure und flüssige Luft benutzt. BEHN gelangte so bis zur Temperatur von (— 186°); zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement von Eisen und Konstanten benutzt und dessen thermoelektrische Kraft durch ein Voltmeter gemessen. Die verwendete Methode war die der Mischung. Die Einheit, auf die sich die bestimmte spezifische Wärme bezieht, war die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen etwa 18 und 23°. Das Resultat war folgendes:

	Mittlere spezifische Wärme zwischen			Verhältnis
	+100 u. +18°	+18 u. −79°	−79 u. −186°	$\frac{c_{100,18}}{c_{-79,-186}}$
Blei	0,0310	0,0300	0,0291	1,06
Platin	0,0324	0,0311	0,0277	1,17
Iridium	0,0323	0,0303	0,0263	1,23
Palladium	0,059	0,0567	0,0491	1,22
Kupfer	0,094	0,0883	0,0716	1,31
Nickel	0,109	0,0983	0,0743	1,47
Eisen	0,113	0,0999	0,0721	1,57
Aluminium	0,22	0,195	0,153	1,43

Die Ergebnisse beweisen, daß für alle Metalle die spezifische Wärme mit abnehmender Temperatur abnimmt; daß diese Abnahme aber für verschiedene Metalle sehr verschieden ist. Die Metalle sind nach dem Atomgewicht geordnet; wie die letzte Vertikalspalte zeigt, ist im allgemeinen die Änderung mit der Temperatur um so stärker, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist.

2) Abhängigkeit von der Dichtigkeit.

Derselbe Körper zeigt je nach seiner Dichtigkeit bei der gleichen Temperatur verschiedene spezifische Wärmen, und zwar nimmt, wie REGNAULT[2] gezeigt hat, die spezifische Wärme ab, wenn die Dichtigkeit zunimmt. Die Unterschiede sind allerdings nur klein, wie folgende Resultate zeigen:

Substanz	Dichtigkeit	Spezifische Wärme
Stahl, weich	7,8609	0,1165
Stahl, hart	7,7982	0,1175
Kupfer, weich		0,0950 und 0,09455
Kupfer, hart, kalt gehämmert		0,09360 und 0,09332
Kupfer, dasselbe Stück, durch Rotglut erweicht		0,09493 und 0,09479

Daß die spezifische Wärme einer Substanz, wenn diese in verschiedenen allotropen Modifikationen vorkommt, verschiedene Werte annehmen kann, zeigen die schon angeführten Resultate von WEBER über den Kohlenstoff, der als Diamant und Graphit in niedrigeren Temperaturen bedeutende Unterschiede (bis zu 80 %) in der spezifischen Wärme aufweist. REGNAULT[3] hatte dies schon früher am Schwefel gezeigt, der nach der Schmelzung in Prismen kristallisiert, nach längerer Zeit sich aber in Rhombenoktaëder umwandelt. REGNAULT fand:

Schwefel, frisch geschmolzen	0,1844
„ nach zwei Monaten	0,1803
„ nach zwei Jahren	0,1764
„ natürlicher, kristallisierter	0,1776

[1] U. BEHN, WIED. Ann. **66**. 235. 1898; vgl. auch W. A. TILDEN, Proc. Roy. Soc. **66**. 244. 1900, wo ebenfalls die spezifische Wärme einiger Metalle bis − 182° verfolgt wird. —
[2] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) **9**. 322. 1843; POGG. Ann. **62**. 50. 1844. —
[3] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (2) **73**. 1. 1840; POGG. Ann. **51**. 44. 1840.

Digitized by Google

Die Zahlen zeigen, daß die spezifische Wärme des frisch geschmolzenen Schwefels mit wachsender Zeit abnimmt und schließlich den Wert annimmt, den auch der natürliche Schwefel besitzt.[1]

3) Beziehungen der spezifischen Wärme zum Atomgewicht. — Gesetz von DULONG und PETIT.

Im Jahre 1819 fanden DULONG und PETIT[2] bei der Untersuchung der spezifischen Wärmen von chemisch einfachen festen Stoffen, daß das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Atomgewicht für die untersuchten Substanzen gleich sei. Dieses Gesetz wurde durch die späteren Untersuchungen, welche auf weitere chemische Elemente ausgedehnt wurden, annähernd bestätigt; nur fügten sich die Elemente Bor, Kohlenstoff und Silicium dem Gesetze nicht, indem das Produkt von spezifischer Wärme und Atomgewicht bei diesen Elementen bedeutend kleinere Werte lieferte, als die übrigen Substanzen.

Das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht ist der Wärmemenge proportional, welche notwendig ist, um ein Atom um 1° zu erwärmen. Nennt man dieses Produkt die Atomwärme des Körpers, so nimmt das DULONG-PETITsche Gesetz folgende einfache Gestalt an: „Alle einfachen (nicht zusammengesetzten) festen Körper haben die gleiche Atomwärme“.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Die Atomgewichte sind der Tabelle entnommen, welche L. MEYER und K. SEUBERT: „Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883“ angegeben. Die spezifischen Wärmen sind fast sämtlich von REGNAULT[3] beobachtet; nur beim Indium und Ruthenium sind die BUNSENschen Werte angegeben.[4]

Elemente	Atomgewicht	Spez. Wärme	Produkt	Elemente	Atomgewicht	Spez. Wärme	Produkt
Aluminium	27,1	0,2143	5,80	Nickel	58,6	0,1092	6,40
Antimon	119,6	0,0508	6,08	Osmium	198,6	0,0311	6,18
Arsen	74,9	0,0814	6,10	Palladium	106,35	0,0593	6,31
Blei	206,4	0,0314	6,48	Phosphor	30,96	0,1895	5,87
Brom	79,76	0,0843	6,72	Platin	194,3	0,0324	6,29
Kadmium	111,5	0,0567	6,33	Quecksilber (fest)	199,8	0,0319	6,37
Eisen	55,9	0,1138	6,36	Rhodium	102,7	0,0580	5,96
Gold	196,7	0,0324	6,37	Ruthenium	101,4	0,0611	6,20
Indium	113,6	0,0569	6,45	Schwefel (kristallisiert, natürlich)	31,98	0,1776	5,68
Jod	126,5	0,0541	6,84	Selen (kristallisiert)	78,87	0,0762	6,01
Iridium	192,5	0,0326	6,28	Silber	107,66	0,0570	6,14
Kalium	39,03	0,1655	6,46	Tellur	125,0	0,0474	5,92
Kobalt	58,6	0,1067	6,25	Thallium	203,7	0,0336	6,84
Kupfer	63,18	0,0935	5,91 }	Wismut	208,38	0,0308	6,42
Kupfer	63,18	0,0952	6,01 }	Wolfram	183,6	0,0334	6,13
Lithium	7,01	0,9408	6,59	Zink	65,1	0,0956	6,22
Magnesium	24,3	0,2499	6,07	Zinn	118,8	0,0562	6,68
Mangan	54,8	0,1217	6,66				
Molybdän	95,9	0,0722	6,92				
Natrium	22,99	0,2934	6,74				

[1] Über die spezifische Wärme allotroper Modifikationen sind noch die Arbeiten von KOPP (LIEB. Ann. 3. Splbd. p. 1. 289. 1864) und von A. BETTENDORFF und A. WÜLLNER (POGG. Ann. **133**. 293. 1868) zu erwähnen. Über den Einfluß der Temperatur auf die von diesen Forschern erhaltenen Resultate vgl. H. F. WEBER, l. c. — [2] DULONG u. PETIT, Ann. Chim. Phys. **10**. 395. 1819. — [3] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (2) **73**. 5. 1840; (3) **1**. 129. 1841; (3) **9**. 322. 1843; POGG. Ann. **51**. 44. 213. 1840; **53**. 60. 243. 1841; **62**. 50. 1844. — [4] R. BUNSEN, POGG. Ann. **141**. 1. 1870.

Digitized by Google

Eine Vergleichung der Zahlenwerte, welche als Produkt angegeben sind, zeigt, daß dieselben zwischen 5,80 und 6,92 liegen.

Die drei Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, welche nach H. F. WEBER eine mit der Temperatur stark wachsende spezifische Wärme besitzen, liefern in den höchsten Temperaturen folgende Produkte aus der spezifischen Wärme und dem Atomgewichte; zur Vergleichung sind einige Werte für niedigere Temperaturen eingeklammert beigefügt.

Elemente	Atom-gewicht	Tempe-ratur	Spez. Wärme	Produkt
Kohlenstoff (Diamant) .	11,97	10,7	0,1128	(1,35)
Kohlenstoff (Diamant) .	11,97	985	0,4589	5,49
Kohlenstoff (Graphit) .	11,97	10,8	0,1604	(1,92)
Kohlenstoff (Graphit) .	11,97	985	0,4674	5,60
Bor	10,9	26,6	0,2382	(2,60)
Bor	10,9	233,2	0,3663	(3,99)
Bor	10,9	Rotglut	0,50	5,45
Silicium, kristallisiert . .	28,3	21,6	0,1697	(4,80)
Silicium, kristallisiert . .	28,3	232,4	0,2029	5,74

Die in dieser Tabelle mitgeteilten Temperaturen geben die Werte an, bei denen die spezifischen Wärmen bestimmt wurden; nur ist zu bemerken, daß beim Bor keine Beobachtung bei der Rotglut vorliegt und der oben angegebene Wert nur aus dem sonstigen Verhalten des Bors geschlossen wurde.

Die Atomwärme von Kohlenstoff (Diamant) wächst von 1,35 bei 10° bis 5,49 bei 985°; ebenso wachsen die Atomwärmen von Bor und Silicium in hohen Temperaturen bis 5,45 bezw. 5,74. In diesen hohen Temperaturen nehmen die Atomwärmen der drei genannten Elemente also Werte an, die mit den Atomwärmen der übrigen festen Elemente vergleichbar sind. H. F. WEBER will deshalb das DULONG-PETITsche Gesetz, um wenigstens die annähernde Allgemeingültigkeit festzuhalten, folgendermaßen definieren.[1] „Die spezifischen Wärmen der festen Elemente variieren mit der Temperatur; für jedes Element gibt es aber einen Punkt T_0 in der Temperaturskala, von welchem an die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur T ganz unbedeutend wird. Das Produkt aus dem Atomgewicht in denjenigen Wert der spezifischen Wärme, welcher den Temperaturen $T > T_0$ zukommt, liefert für alle festen Elemente einen nahezu konstanten, zwischen 5,5 und 6,5 liegenden Wert." Hiergegen ist zu bemerken, daß nach den Versuchen von W. BONTSCHEW beim Aluminium die spezifische Wärme gerade in den höheren Temperaturen (zwischen 400° und 500°) ganz bedeutend wächst, während vorher (zwischen 200 und 300°) das Wachstum viel geringer war (vgl. p. 182). Berechnet man ferner die Atomwärmen einiger Metalle für 500°, so erhält man viel größere Werte, als für Diamant in den höchsten Temperaturen; so findet man nach PIONCHON[2] für 500° die Atomwärme des Eisens gleich 9,84, die des Kobalt gleich 8,55. Es bleiben also die Differenzen bestehen, d. h. das DULONG-PETITsche Gesetz hat für die meisten (aber nicht für alle) festen Elemente innerhalb eines beschränkten Temperaturintervalles eine annähernde Gültigkeit. Daß auch bei niedriger Temperatur bedeutende Unterschiede in den Atomwärmen auftreten können, folgt aus den Versuchen von U. BEHN (l. c.). Die mittlere Atomwärme ist:

[1] H. F. WEBER, POGG. Ann. 154. 575. 1875. — [2] PIONCHON, l. c.

Digitized by Google

für	zwischen $+100$ u. $+18^0$	zwischen -79 u. -186^0
Blei	6,4	6,0
Platin	6,3	5,4
Iridium	6,2	5,1
Palladium	6,3	5,2
Kupfer	6,0	4,5
Nickel	6,4	4,3
Eisen	6,3	4,0
Aluminium	6,0	4,2

Während in dem Intervall von $100-118^0$ die Maximaldifferenz der Atomwärmen in vorstehender Tabelle nur 0,4 ist, wird sie in dem tieferen Intervall von -79^0 bis -186^0 gleich 2,0, d. h. fünfmal so groß.

Um die theoretische Bedeutung des Gesetzes von DULONG und PETIT zu erkennen, ist es notwendig, die Wirkungen zu betrachten, welche die einem Körper zugeführte Wärme ausübt. Diese sind dreierlei Art: 1) wird die lebendige Kraft der Wärmebewegung vergrößert, welche sich als eine Temperaturerhöhung nach außen kund gibt; 2) wird eine innere Arbeit zur Überwindung bezw. Verminderung der zwischen den Teilchen des Körpers vorhandenen Kohäsionskräfte geleistet; 3) wird eine äußere Arbeit geleistet, wenn durch die Wärmezufuhr eine Volumvergrößerung und hierdurch ein Zurückschieben des äußeren Druckes stattfindet. Die letzte Arbeit ist in allen Fällen, wo es sich um die Ausdehnung von festen Körpern handelt, so klein, daß man ganz davon absehen kann. Um dies zu beweisen, nehmen wir an, 1 kg eines Körpers, welcher die Dichtigkeit s und den kubischen Ausdehnungskoeffizienten α besitzt, werde um 1^0 erwärmt. Die Volumvergrößerung, welche der Körper hierbei erfährt, ist in Kubikmetern ausgedrückt, gleich

$$\frac{0{,}001 \cdot \alpha}{s} \; .$$

Setzt man ferner voraus, daß der Körper sich unter dem Druck von einer Atmosphäre befindet, so ist die bei der eben berechneten Volumvergrößerung nach außen geleistete Arbeit (in Kilogrammetern)

$$\frac{0{,}001 \cdot \alpha}{s} \cdot 10333 \; .$$

Die Wärmemenge, welche hierzu notwendig ist, ist daher

$$\frac{0{,}001 \cdot \alpha}{s} \cdot \frac{10333}{425} \; .$$

Diese Wärme ist gegenüber der ganzen zu Temperaturerhöhung von 1^0 notwendigen Wärme sehr klein. Beim Kupfer wird die obige Wärmemenge z. B. nur 0,00000015, während 0,094 Wärmeeinheiten notwendig sind, um die Gewichtseinheit Kupfer um 1^0 zu erwärmen. Der zur äußeren Arbeit verwandte Anteil der Wärme beträgt deshalb nur 0,0000016 der gesamten zugeführten Wärme.

Man hat daher nach der obigen Darstellung nur auf die beiden ersten Wirkungen der Wärme — jene, welche zur Temperaturerhöhung, und jene, welche zur inneren Arbeitsleistung verwandt wird — Rücksicht zu nehmen. Nach der Vorstellung über die Natur der Wärme als eine Bewegung der kleinsten Körperteilchen hat man anzunehmen, daß die lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Teile mit zunehmender Temperatur wächst, und daß zwei Körper dann die gleiche Temperatur besitzen und infolgedessen bei ihrer Berührung

Digitized by Google

keine Temperaturänderung eintreten lassen, wenn die Atome der beiden Körper die gleiche lebendige Kraft der Bewegung besitzen. Da dies für alle Temperaturen in gleicher Weise gelten muß, so folgt, daß zwei Körper den gleichen Zuwachs der lebendigen Kraft der Bewegung ihrer Atome erfahren, wenn sie um einen Temperaturgrad erwärmt werden. Bezeichnet man die Wärmemenge, welche notwendig ist, um die lebendige Kraft der Bewegung in einem Gramm eines Körpers so weit zu erhöhen, daß eine Temperatursteigerung um 1° eintritt, als die wahre spezifische Wärme des Körpers[1], so wird das Produkt aus dieser spezifischen Wärme und dem Atomgewicht ein relatives Maß für den Zuwachs der lebendigen Kraft eines Atoms bei der Temperatursteigerung um 1° sein. Da aber dieser Zuwachs nach dem Obigen für die verschiedenen Körper gleich ist, so wird auch das genannte Produkt von der Natur des Körpers unabhängig sein. Würden daher die Substanzen bei ihrer Erwärmung keine innere Arbeit beanspruchen, dann wäre die experimentell bestimmte spezifische Wärme gleich der wahren (in dem obigen Sinne verstanden) und dann würde das DULONG-PETITsche Gesetz streng richtig sein. In Wirklichkeit ist die innere Arbeit bei den festen Körpern aber erheblich von Null verschieden, und deshalb folgt aus dem annähernden Zutreffen des DULONG-PETITschen Gesetzes, bezogen auf die experimentell bestimmten spezifischen Wärmen, daß die bei der Erwärmung zu leistenden inneren Arbeiten für alle einfachen Körper, die dem DULONG-PETITschen Gesetz annähernd folgen, auch annähernd gleich sind, wenn dieselben auf Gewichte bezogen werden, welche den Atomgewichten proportional sind.

Nach der obigen Darlegung rühren die Unterschiede, welche die einzelnen Elemente in ihren Atomwärmen untereinander zeigen, davon her, daß die inneren Arbeiten, welche zur Überwindung der Kohäsionskräfte zu leisten sind, nicht unabhängig von der Natur der Elemente sind.

Die bei der Erwärmung zur Verminderung der Kohäsionskräfte geleistete innere Arbeit stellt eine Vermehrung der mittleren potentiellen Energie der Atomkräfte dar. Setzt man voraus, daß die mittlere lebendige Kraft der Wärmebewegung beim absoluten Nullpunkt gleich Null sei und daß das gleiche für die mittlere potentielle Energie der Atomkräfte gilt, so kann man dem DULONG-PETITschen Gesetz die Form geben[2]: Die Summe der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms plus der mittleren potentiellen Energie des Atoms muß der absoluten Temperatur proportional sein und für alle Atome verschiedener Art bei gleicher Temperatur denselben Wert haben. Da nun die mittlere lebendige Kraft für sich allein der absoluten Temperatur proportional ist und für die Atome verschiedener Art denselben Wert hat, so muß dasselbe auch für den zweiten Teil der obigen Summe — die mittlere potentielle Energie — für sich allein gelten. Man kann dies auch so ausdrücken: die mittlere potentielle Energie eines Atoms muß für alle Atome jeder Art dasselbe Multiplum der mittleren lebendigen Kraft sein. Da das DULONG-PETITsche Gesetz nicht streng gültig ist, so folgt, daß die mittlere potentielle Energie eines Atoms nicht für alle Atome dasselbe Multiplum der mittleren lebendigen Kraft ist.

F. RICHARZ[2] hat die Ursache hierfür aufgedeckt. Dieser Forscher kommt durch eine eingehende Untersuchung zu dem Resultat, daß die Verrückungen des Atoms aus der Gleichgewichtslage klein sein müssen gegen die Abstände von den benachbarten Atomen, wenn die mittlere potentielle Energie eines Atoms

---

[1] Die wahre spezifische Wärme eines Körpers ist nach CLAUSIUS für jeden Körper eine vollkommen konstante Größe und deshalb sowohl von der Temperatur als auch dem Aggregatzustande vollständig unabhängig. Alle Veränderungen, welche die empirisch bestimmte spezifische Wärme zeigt, rühren bloß von den verschiedenen Größen der inneren Arbeit her, welche unter verschiedenen Umständen zu leisten sind; vgl. R. CLAUSIUS, Ges. Abh. p. 270. 1864; POGG. Ann. **116**. 100. 1862. — [2] F. RICHARZ, WIED. Ann. **48**. 708. 1893; vgl. auch F. STREINTZ, DRUDES Ann. **8**. 847. 1902.

Digitized by Google

für alle Atome dasselbe Multiplum der mittleren lebendigen Kraft sein soll. Die Forderung, daß die Verrückungen des Atoms aus der Gleichgewichtslage klein seien gegen die Abstände von benachbarten Atomen, wird um so weniger erfüllt sein: 1) je kleiner die Abstände zwischen den Atomen sind, und 2) je größer bei gegebener lebendiger Kraft die Verrückungen aus der Gleichgewichtslage sind. — Die Abstände der Atome werden aber um so kleiner sein, je kleiner der Quotient aus Atomgewicht und Dichtigkeit, d. h. je kleiner das Atomvolumen wird, und die Verrückungen aus der Gleichgewichtslage werden bei gegebener lebendiger Kraft (also bei gegebener Temperatur) um so größer, je kleiner die bewegte Masse, d. h. je kleiner das Atomgewicht ist. Aus dieser Darlegung ergibt sich also, daß bei dem Zusammentreffen von kleinen Atomvolumen und kleinem Atomgewicht größere Abweichungen vom DULONG-PETITschen Gesetz auftreten werden[1]!

In der folgenden Tabelle sind die festen Elemente nach wachsendem Atomgewicht (bis zum Atomgewicht 39,9) geordnet; gleichzeitig ist das Atomvolumen und die Atomwärme (Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme) angegeben. Bei den Elementen, deren Atomwärme mit wachsender Temperatur erheblich wächst, sind für die Atomwärmen zwei Zahlen angegeben, von denen die kleinere für die gewöhnliche Temperatur gilt, und die größere den in den höchsten Temperaturen beobachteten bezw. extrapolierten Wert der Atomwärme darstellt.

Elemente	Atomgewicht	Atomvolumen	Atomwärme
Lithium	7,0	11,9	6,6
Beryllium	9,1	5,6	3,6—5,3
Bor	10,9	4,0	2,5—5,5
Kohlenstoff	12,0	3,6	1,4—5,5
Natrium	23,0	23,7	6,7
Magnesium	23,9	13,8	5,9—6,0
Aluminium	27,0	10,6	5,5—5,8
Silicium	28,0	11,2	4,6—5,7
Phosphor	31,0	13,5	5,3—5,9
Schwefel	32,0	15,7	5,2—5,7
Kalium	39,0	45,4	6,5
Calcium	39,9	25,4	6,8

Die vorstehende Tabelle ist nicht auf weitere Elemente ausgedehnt, weil bei den festen Elementen, deren Atomgewicht größer als 32 ist, sich keine erheblichen Abweichungen vom DULONG-PETITschen Gesetz mehr ergeben. Die Tabelle zeigt, daß die Elemente Kohlenstoff, Bor und Beryllium, deren Atomvolumen einen so kleinen Wert besitzt, auch die größten Abweichungen vom DULONG-PETITschen Gesetz darbieten. Die Atomvolumina zeigen einen periodischen Gang und nur diejenigen Elemente der obigen Tabelle, welche Maxima des Atomvolumens haben, nämlich Lithium, Natrium und Kalium befolgen das DULONG-PETITsche Gesetz; die übrigen Elemente der obigen Tabelle zeigen dagegen größere oder kleinere Abweichungen vom DULONG-PETITschen Gesetz.

4) Gesetz von NEUMANN.

Im Jahre 1831 teilte F. E. NEUMANN eine Untersuchung über die spezifische Wärme von Mineralien mit, in der er für zusammengesetzte Substanzen ein ähnliches Gesetz aufstellte, wie das DULONG-PETITsche für die chemisch ein-

[1] Diese Regel war schon LOTHAR MEYER, „Moderne Theorien der Chemie, p. 167. 1884" bekannt; die Begründung derselben wurde aber erst durch F. RICHARZ in der oben dargelegten Weise gegeben.

Digitized by Google

fachen Körper ist. Das NEUMANNsche Gesetz lautet[1]: „Es verhalten sich bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen die spezifischen Wärmen umgekehrt, wie die stöchiometrischen Quantitäten". Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen ist das Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht konstant.

Im folgenden ist als Beispiel eine Reihe von Oxyden angeführt, die nach der Formel RO zusammengestellt sind; die spezifischen Wärmen sind die von REGNAULT[2] bestimmten.

Substanz	Molekulargewicht	Spezifische Wärme beobachtet	Produkt	Spezifische Wärme berechnet
Bleioxyd	223	0,0512	11,4	0,0490
Kupferoxyd . . .	79,4	0,1420	11,3	0,1385
Magnesia	40	0,2439	9,8	0,2687
Manganoxydul . .	71	0,1570	11,1	0,1549
Nickeloxydul . .	74,8	0,1588	11,9	0,1471
Quecksilberoxyd .	216	0,0518	11,2	0,0509
Zinkoxyd	81,2	0,1248	10,1	0,1355
		Mittel	11,0	

In der letzten Vertikalreihe sind die spezifischen Wärmen mit Hilfe des Mittelwertes 11,0 für das Produkt nach der Formel

$$c = \frac{11,0}{P}$$

berechnet, wo P das Molekulargewicht bedeutet. Die Differenzen gegenüber den beobachteten Werten der spezifischen Wärme beweisen, daß das NEUMANNsche Gesetz, ebenso wie das DULONG-PETITsche Gesetz nur eine annähernde Gültigkeit besitzt.

Im folgenden sind die Werte für die Produkte aus Molekulargewicht und spezifischer Wärme, welche sich als Mittel ergeben haben, für eine Anzahl von Verbindungen zusammengestellt.

			Molekularwärme
Oxyde	von der Form	RO	11,0
„	„ „ „	RO_2 . . .	14,0
„	„ „ „	RO_3 . . .	18,8
„	„ „ „	R_2O_3 . . .	26,9
Schwefelmetalle	„ „ „	RS	11,9
„	„ „ „	RS_2 . . .	18,1
Chlormetalle	„ „ „	RCl . . .	12,75
„	„ „ „	RCl_2 . . .	18,7
Jodmetalle	„ „ „	RJ . . .	13,4
„	„ „ „	RJ_2 . . .	19,4
Salpetersaure Salze	„ „ „	RNO_3 . . .	24,0
„ „	„ „ „	RN_2O_6 . .	38,2
Schwefelsaure Salze	„ „ „	RSO_4 . . .	26,4
„ „	„ „ „	R_2SO_4 . . .	32,9
Kohlensaure Salze	„ „ „	RCO_3 . . .	21,4
„ „	„ „ „	R_2CO_3 . .	29,1

Die Differenzen, welche in den einzelnen Gruppen sich zeigen, sind annähernd ebenso groß, wie in der ausführlich mitgeteilten Gruppe der Oxyde von der Form RO.

---

[1] F. E. NEUMANN, POGG. Ann. 23. 32. 1831. — [2] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) I. 129. 184; POGG. Ann. 53. 60. 243. 1841.

Digitized by Google

5) Gesetz von JOULE.[1]

Beobachtungen von KOPP. JOULE stellte im Jahre 1844 den Satz auf, daß die Molekularwärme einer Verbindung gleich der Summe ihrer Atomwärmen sei. Bezeichnet man

mit C die spezifische Wärme der Verbindung,
„ A das Molekulargewicht,
„ $c_1, c_2, c_3 \ldots$ die spezifische Wärme der Elemente
„ $a_1, a_2, a_3 \ldots$ die Atomgewichte der Elemente
„ $n_1, n_2, n_3 \ldots$ die Zahl der einzelnen Atome,

die in der Verbindung enthalten sind, so ist nach JOULE:

$$CA = c_1 n_1 a_1 + c_2 n_2 a_2 + c_3 n_3 a_3 + \ldots$$

wobei ferner nach den obigen Bezeichnungen

$$A = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 + \ldots$$

ist.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die spezifische Wärme der festen Körper und im Zusammenhange hiermit eine Prüfung des JOULEschen Gesetzes rühren von KOPP[2] her. KOPP benutzte die Mischungsmethode, brachte indes nicht die erwärmten Körper unmittelbar in das Kalorimeter (das Kalorimeterwasser würde einen großen Teil der Körper gelöst haben), sondern zunächst in ein kleines Probierröhrchen, welches mit einer den Körper nicht lösenden Flüssigkeit teilweise gefüllt war. Das Röhrchen mit Körper und Flüssigkeit wurde in einem Quecksilberbad auf etwa 50° erwärmt und dann in das Kalorimeter gebracht und die Temperaturerhöhung des letzteren ermittelt. Kennt man das Gewicht und die spezifische Wärme von Glas und Flüssigkeit, so ergibt die Beobachtung die spezifische Wärme der Substanz.

Würde das DULONG-PETITsche Gesetz für alle Elemente streng gültig sein und würde man voraussetzen, daß die Atomwärme sich nicht ändert, wenn die Atome in Verbindungen eingehen, so wäre die Molekularwärme einer chemischen Verbindung gleich dem Produkt aus einer Konstanten (der Atomwärme der Elemente) und der Anzahl der im Molekül vereinigten Elemente. Daß diese Beziehung nicht zutrifft, zeigen die oben bei dem NEUMANNschen Gesetz angegebenen Zahlen unmittelbar; denn berechnet man die Konstanten aus verschiedenen Gruppen, so findet man erheblich verschiedene Werte, wie folgende Beispiele zeigen.

	Molekularwärme		Molekularwärme
RO	11,0 = 5,5 × 2	RS	11,9 = 5,9 × 2
RO_2 . . .	14,0 = 4,7 × 3	RS_2 . . .	18,1 = 6,0 × 3
RO_3 . . .	18,4 = 4,6 × 4	RSO_4 . . .	26,4 = 4,4 × 6
R_2O_3 . . .	26,9 = 5,4 × 5		

Läßt man dagegen für die verschiedenen Atome eine verschiedene Atomwärme zu, so lassen sich die Atomwärmen so bestimmen, daß das JOULEsche Gesetz mit einer gewissen Annäherung zutrifft. So findet man, wenn für die

---

[1] J. P. JOULE, Phil. Mag. (3) **25.** 334. 1844. W. OSTWALD hat darauf aufmerksam gemacht (Allg. Chemie, 2. Aufl. **1.** 976. 1891), daß JOULE das oben genannte Gesetz zuerst aufgestellt hat. A. C. WOESTYN hat erst 1848 denselben Satz angegeben (Ann. Chim. Phys. (3) **23.** 295. 1848; POGG. Ann. **76.** 129. 1849). — [2] H. KOPP, LIEB. Ann. Splbd. **3.** 1. 289. 1864 u. 1865. Vgl. auch A. SELLA, Beitrag zur Kenntnis der spezifischen Wärme der Mineralien (Gött. Nachr. 1891. p. 311), wo für eine große Zahl von Sulfiden die spezifischen Wärmen bestimmt und mit den nach dem JOULEschen Gesetz berechneten verglichen werden.

Digitized by Google

Atomwärme der Metalle 6,4 gesetzt wird, folgende Werte für die Atomwärme des (festen) Sauerstoffs; aus der Gruppe

der Oxyde von der Form	RO	$11,0 = 6,4 + 4,6$	für O 4,6
„ „ „ „ „	RO_2	$14,0 = 6,4 + 2 \times 3,8$	für O 3,8
„ „ „ „ „	RO_3	$18,8 = 6,4 + 3 \times 4,1$	für O 4,1
„ „ „ „ „	R_2O_3	$26,9 = 2 \times 6,4 + 3 \times 4,7$	für O 4,7

KOPP erhält durch Rechnungen dieser Art folgende Werte:

Atomwärme des Sauerstoffs	4,0	Atomwärme des Kohlenstoffs	1,8
„ „ Wasserstoffs	2,3	„ „ Siliciums	3,8
„ „ Fluors	5,0	„ „ Schwefels	5,4
„ „ Bors	2,7	„ „ Phosphors	5,4

Die Atomwärme der übrigen Elemente — nämlich Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, J, Jr, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn, Zr — wird von KOPP gleich 6,4 gesetzt.

Mit diesen Werten läßt sich die spezifische Wärme einer festen Verbindung nach dem JOULEschen Gesetz berechnen und mit dem beobachteten Werte vergleichen. KOPP hat eine sehr große Anzahl von Verbindungen (über 100) untersucht und eine gewisse Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung gefunden; z. B. liefert die Beobachtung für KCl als spezifische Wärme 0,171, während aus der berechneten Molekularwärme 12,8 sich fast der gleiche Wert 0,172 ergibt; für PbO hat KOPP die spezifische Wärme 0,0553 beobachtet, aus der berechneten Molekularwärme 10,4 ergibt sich dagegen 0,0466, also um 18 % kleiner. Schon die oben ausgeführten Rechnungen, welche aus einigen Oxyden die Atomwärme von O darstellen, zeigen durch die Verschiedenheit dieser Werte, daß eine allgemeine größere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht erwartet werden kann.

WINKELMANN[1] hat einige Gläser verschiedener chemischer Zusammensetzung auf ihre spezifische Wärme untersucht und die Resultate mit den nach den KOPPschen Atomwärmen berechneten Werten verglichen; auch hier zeigte sich, daß die Übereinstimmung bei manchen Gläsern nur gering ist, die Differenz geht bis zu 14 %. Führt man aber in die Berechnung der spezifischen Wärmen die beobachteten spezifischen Wärmen der Verbindungen ein, welche das Glas zusammensetzen, so wird die Übereinstimmung eine viel weitergehende. Die Bestandteile, welche die verschiedenen Gläser in verschiedenen Mengen enthalten, sind folgende; die entsprechenden spezifischen Wärmen sind beigefügt:

Bestandteil	Spezifische Wärme	Bestandteil	Spezifische Wärme
ZnO	0,1248	BaO	0,06728
B_2O_3	0,2272[2]	Mn_2O_3	0,1661
Al_2O_3	0,2074	Na_2O	0,2674
SiO_2	0,1913	K_2O	0,1860
As_2O_5	0,1276	Li_2O	0,5497
PbO	0,05118	CaO	0,1903
MgO	0,2439	P_2O_5	0,1902

Mit diesen Werten ließen sich die spezifischen Wärmen der Gläser berechnen; die Differenz beträgt rund 1 %. Als Beispiel sei das Thermometer-

[1] A. WINKELMANN, WIED. Ann. 49. 401. 1893. — [2] Für Borsäure (B_2O_3) ist nicht der direkt von REGNAULT beobachtete Wert 0,2374 eingeführt, sondern ein Mittelwert, der sich aus verschiedenen Verbindungen des Bors ergibt. Für die nicht unmittelbar beobachteten Werte der anderen Bestandteile sind aus den REGNAULTschen sonstigen Beobachtungen die entsprechenden Größen berechnet. Die spezifischen Wärmen sind mittlere, etwa zwischen 15 und 100° und beziehen sich auf Wasser von etwa 15—20° als Einheit.

Digitized by Google

normalglas angeführt; dasselbe enthält: 67,8 SiO_2; 2,0 B_2O_3; 7,0 ZnO; 2,5 Al_2O_3; 14,0 Na_2O; 7,0 CaO; 0,2 Mn_2O_3. Berechnet man die spezifische Wärme nach der Formel

$$C = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \cdots}{p_1 + p_2 + p_3 + \cdots} ,$$

wo $c_1, c_2, c_3 \ldots$ die spezifischen Wärmen der Bestandteile, wie sie oben angegeben sind, bezeichnen und $p_1, p_2, p_3 \ldots$ die Gewichtsmengen dieser Bestandteile in dem Glase bedeuten, so erhält man für die spezifische Wärme dieses Glases 0,1983, während die Beobachtung den sehr nahe übereinstimmenden Wert 0,1988 ergeben hatte.

Das JOULEsche Gesetz verliert für chemische Verbindungen in flüssiger Form auch seine annähernde Gültigkeit. Die innere Arbeit, die bei der Erwärmung der Flüssigkeiten zu leisten ist, ist im allgemeinen beträchtlich größer, als jene, welche Körper von starrer Form erfordern. Die empirisch bestimmte spezifische Wärme, deren Größe durch die innere Arbeitsleistung wesentlich mitbedingt wird, läßt sich daher für Flüssigkeiten nicht aus jenen Werten ableiten, welche Körper in starrer Form geliefert haben.

6) Spezifische Wärme von Legierungen.

Nach den Untersuchungen von REGNAULT[1] läßt sich die spezifische Wärme einer Legierung in vielen Fällen aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile berechnen, und zwar nach derselben Formel, welche oben für C angegeben ist. Die Wärmemenge, welche eine Legierung zur Erwärmung um 1° verbraucht, ist also ebenso groß wie die Summe der Wärmemengen, welche die getrennten Bestandteile der Legierung zur gleichen Temperatursteigerung bedürfen. Als Beispiel führen wir zwei Legierungen von Wismut und Zinn an:

Legierung	Spezifische Wärme		Differenz
	beobachtet	berechnet	
BiSn . . .	0,0400	0,0399	0,0001
$BiSn_2$ . . .	0,0450	0,0442	0,0008

Indessen kommen auch bedeutende Abweichungen vor der einfachen Regel vor; so ergeben sich für zwei Legierungen, die Blei, Zinn und Wismut enthalten und für drei Amalgame mit Zinn und Blei folgende Werte, die sich auf das Intervall von etwa 18° und 100° beziehen.

Zusammensetzung	Spezifische Wärme	
	beobachtet	berechnet
1 At. Blei + 2 At. Zinn + 1 At. Wismut .	0,04476	0,04012
1 At. Blei + 2 At. Zinn + 2 At. Wismut .	0,06082	0,03785
1 At. Quecksilber + 1 At. Zinn	0,07294	0,04172
1 At. Quecksilber + 2 At. Zinn	0,06591	0,04563
1 At. Quecksilber + 1 At. Blei	0,03827	0,03234

Wie man sieht, erreichen hier die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung Beträge von über 60 %. REGNAULT macht darauf aufmerksam, daß die großen Differenzen darin begründet sein können, daß die genannten Körper bei 100° schon einen Teil ihrer Schmelzwärme enthalten können. Um

[1] V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) 1. 129. 1841; POGG. Ann. 53. 60. 243. 1841.

Digitized by Google

dies zu prüfen, wurden von SCHÜZ[1] neue Beobachtungen ausgeführt, indem die zu untersuchenden Körper unter 0° abgekühlt und dann in das Kalorimeter, das Zimmertemperatur hatte, eingeführt wurden. Es ergab sich nun, daß die leicht schmelzbaren Legierungen eine mit der Temperatur sehr stark wachsende spezifische Wärme besitzen; so findet SCHÜZ:

Zusammensetzung		Spezifische Wärme		berechnet
		zwischen 89 u. 15°	zwischen −77 u. +15°	
48,90 Wismut 27,54 Blei 23,56 Zinn	ROSES Legierung	0,0555	0,0355	0,0355
			−68 u. +15°	
49,25 Wismut 21,21 Zinn 27,55 Blei	D'ARIETS Legierung	0,0583	0,0348	0,0344

Die beobachteten und berechneten Werte stimmen sehr nahe überein, wenn man beide auf das Intervall von etwa −75° und +15° bezieht.

Bei den Amalgamen darf man im allgemeinen die Temperaturerniedrigung nicht so weit herunter gehen lassen, wie bei den Legierungen, weil bei −40° ein Erstarren des Quecksilbers eintreten kann. Aus den zahlreichen Beobachtungen von SCHÜZ seien nur wenige angeführt.

Amalgame	Spezifische Wärme			berechnet
	zwischen 89 u. 15°	zwischen −25 u. +15°	zwischen −74 u. +15°	
SnHg . . .	0,0735	0,0422	0,0601	0,0412
Sn_2Hg . .	0,0652	0,0460	0,0564	0,0471

Die berechneten Werte stimmen sehr nahe mit jenen überein, die zwischen −25° und +15° beobachtet sind.[2]

Nach SPRING lassen sich, wie p. 183 angegeben ist, auch für flüssige Legierungen von Blei und Zinn, wenn sie hinreichend weit oberhalb ihres Schmelzpunktes untersucht werden, die spezifischen Wärmen mit genügender Genauigkeit berechnen; nur bei den sehr stark bleihaltigen Legierungen war die beobachtete spezifische Wärme wesentlich (bis zu 6 %) größer, als die berechnete.

Ein interessantes Resultat hat die Untersuchung BEKETOFFS[3] einer Legierung, welche 25,09 g Palladium und 0,1418 g Wasserstoff enthielt, ergeben. Nimmt man an, daß auch für diese Legierung die oben angegebene Beziehung besteht, so läßt sich aus der spezifischen Wärme der Legierung und aus jener des Palladiums die spezifische Wärme des festen Wasserstoffes ermitteln. BEKETOFF erhielt so für die letztere den Wert 5,88, sodaß diese Größe auch die Atomwärme des festen Wasserstoffes darstellen würde; dieser Wert stimmt indes gar nicht mit dem von KOPP (vgl. p. 193) ermittelten überein.

[1] L. SCHÜZ, WIED. Ann. **46.** 177. 1892. — [2] P. BACHMETJEFF u. WASCHAROFF (Beibl. **17.** 906. 1893) untersuchten eine Reihe von Amalgamen mit dem Eiskalorimeter und fanden besonders bei Magnesiumamalgamen größere Abweichungen der berechneten gegenüber den beobachteten spezifischen Wärmen. — [3] N. BEKETOFF, Beibl. (3) p. 787. 1879.

Digitized by Google

Spezifische Wärme der Flüssigkeiten.

Über die spezifische Wärme der Flüssigkeiten liegen so zahlreiche Beobachtungen vor, daß im folgenden nur eine Auswahl mitgeteilt werden kann.

1) Abhängigkeit von der Temperatur.

REGNAULT[1] hat einige Flüssigkeiten bis zu ihrer Siedetemperatur untersucht und zwar nach einer Methode, die derjenigen ähnlich war, die er beim Wasser benutzt hatte. Im folgenden ist die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur dargestellt:

Alkohol . . . . $c = 0{,}54754 + 0{,}0022436\,t + 0{,}000006618\,t^2$
Terpentinöl . . . $c = 0{,}41058 + 0{,}0012386\,t - 0{,}000003984\,t^2$
Schwefelkohlenstoff $c = 0{,}23523 + 0{,}0001630\,t$
Äthyläther . . . $c = 0{,}52901 + 0{,}0005916\,t$
Chlorkohlenstoff . $c = 0{,}19798 + 0{,}0001812\,t$

Später hat HIRN[2] die spezifische Wärme der obigen Flüssigkeiten bis 160° verfolgt. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist die Differenz in den Resultaten beider Beobachter in einzelnen Fällen sehr bedeutend.

Temp.	Alkohol		Terpentinöl	
	REGNAULT	HIRN	REGNAULT	HIRN
0	0,54754	0,42292	0,41058	0,40040
80	0,76938	0,71123	0,48419	0,52422
120	—	0,85942	0,50188	0,57117
160	—	1,11388	0,50684	0,61258

Temp.	Schwefelkohlenstoff		Äthyläther		Chlorwasserstoff	
	REGNAULT	HIRN	REGNAULT	HIRN	REGNAULT	HIRN
0	0,23522	0,22958	0,52901	0,56396	0,19798	0,19030
30	0,24012	0,23938	0,54676	0,60662	0,20342	0,20536
60	—	0,24897	—	0,64655	0,20885	0,21336
100	—	0,26168	—	0,71587	—	0,21894
160	—	0,28405	—	—	—	0,23320

Besonders auffallend ist der große Unterschied, den Terpentinöl bei REGNAULT und HIRN zeigt. Denn obwohl die Beobachtungen bei 0° nicht weit auseinander gehen, werden die Unterschiede in der höheren Temperatur sehr stark.

HIRN hat seine Beobachtungen durch Formeln von der Gestalt

$$c = A + Bt - Ct^2 + Dt^3$$

dargestellt. Die Konstanten haben folgende Werte:

	A	$\log B$	$\log C$	$\log D$
Alkohol	0,42292	0,738899—3	0,598386—5	0,306350—7
Terpentinöl	0,40048	0,273649—3	0,683540—6	0,933953—9
Schwefelkohlenstoff . .	0,22958	0,521596—4	0,312802—7	0,011697—9
Äthyläther	0,56396	0,203550—3	0,905261—6	0,860440—8
Chlorkohlenstoff . . .	0,19030	0,817995—4	0,764863—6	0,323664—8

[1] V. REGNAULT, Mém. de l'Acad. **26**. 270. — [2] G. A. HIRN, Ann. Chim. Phys. (4) **10**. 32. 1867.

Digitized by Google

Das Quecksilber nimmt nach WINKELMANN[1] eine Ausnahmestellung unter den Flüssigkeiten ein, sofern die spezifische Wärme desselben mit wachsender Temperatur nicht zu-, sondern abnimmt; es ergab sich aus Beobachtungen in dem Intervall von 19 bis 142° die spezifische Wärme bei t^0

$$c_t = 0{,}03336 - 0{,}0000069\,t \quad .$$

Nachdem dieses Resultat, welches mit dem von DULONG und PETIT erhaltenen in Widerspruch stand, zuerst von anderer Seite angezweifelt wurde[2], wurde es später von NACCARI[3] und MILTHALER bestätigt. Letzterer fand, indem er die spezifische Wärme bei 0° nach PITTERSON und HEDELIUS[4] annahm, für die spezifische Wärme

$$c_t = 0{,}033266 - 0{,}0000092\,t \quad ,$$

während NACCARI die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Quecksilber von 17° auf t^0 zu erwärmen, durch die Gleichung darstellt:

$$q = 0{,}033277\,(t - 17) - 2{,}6716 \times 10^{-6}\,(t - 17)^2 + 0{,}0005559 \times 10\,(t - 17)^3 \quad .$$

Eine Vergleichung der verschiedenen Resultate ergibt:

Beobachter	Spezifische Wärme des Quecksilbers bei								
	0°	20°	40°	60°	80°	100°	140°	180°	200°
WINKELMANN	0,03336	0,03322	0,03308	0,03295	0,03281	0,03267	0,03238	—	—
NACCARI . .	0,03337	0,03326	0,03315	0,03305	0,03294	0,03284	0,03264	0,03245	0,03235
MILTHALER .	0,03327	0,03308	0,03290	0,03271	0,03253	0,03235	0,03198	0,03161	0,03143
Mittelwerte .	0,03333	0,03319	0,03304	0,03290	0,03276	0,03262	0,03233	—	—

Auch durch spätere Untersuchungen wurde das Resultat bestätigt, daß die spezifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnimmt. Die Beobachtungen von BARTOLI und STRACCIATI[5] umfaßten das Intervall von Null bis 30° und die von BARNES und COOKE[6] das Intervall von Null bis 84°. Ermittelt man aus diesen Beobachtungen das Verhältnis c_t/c_0 der spezifischen Wärmen bei t^0 und 0°, so ergeben sich folgende Werte, denen zur Vergleichung die WINKELMANNschen Resultate beigefügt sind.

Beobachter	Verhältnis c_t/c_0 für Quecksilber nach				
	c_{20}/c_0	c_{30}/c_0	c_{40}/c_0	c_{60}/c_0	c_{80}/c_0
BARTOLI und STRACCIATI	0,9973	0,9930	—	—	—
BARNES und COOKE . .	0,9941	—	0,9890	0,9848	0,9817
WINKELMANN	0,9958	0,9937	0,9916	0,9877	0,9835

[1] A. WINKELMANN, POGG. Ann. **159**. 163. 1876. — [2] Vgl. die Einleitung der Arbeit von MILTHALER, WIED. Ann. **36**. 897. 1889. Ferner A. v. OETTINGEN (Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg, VII. sér. **32**. 43. 1885), wo es heißt: „Wie mir (v. OETTINGEN) scheint, erklärt sich dieses Resultat (nämlich die Abnahme der spezifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur) aus der konstant betrachteten spezifischen Wärme des Wassers zwischen 16 und 18° bei Versuchen in niedriger Temperatur, und zwischen 12 und 20° bei höheren Anfangstemperaturen. Die Variation für Wasser dürfte die für Quecksilber völlig überdecken.“ Diese Bemerkung ist deshalb unzutreffend, weil die etwaige Änderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur für die Versuche WINKELMANNS gar nicht in Betracht kommt. Das Kalorimeter enthielt nämlich bei den Versuchen, wie in der Arbeit ausdrücklich bemerkt wird, kein Wasser, sondern Quecksilber. — [3] A. NACCARI, Mém. della R. Acad. di Torino **23**. 594. 1888. — [4] PETTERSON u. HEDELIUS, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **24**. 135. 1881. — [5] A. BARTOLI und E. STRACCIATI, Nuov. Cim. (4) **1**. 291. 1895; Beibl. **19**. 772. 1895. — [6] H. T. BARNES und H. L. COOKE, Phys. Rev. **16**. 65. 1903; Beibl. **27**. 817. 1903.

Digitized by Google

HEILBORN[1] hat aus theoretischen Betrachtungen mit Rücksicht auf die Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls eine Formel für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur abgeleitet:

$$c_t = \frac{c_0}{\sqrt[3]{V_t}} ,$$

wo V_t das spezifische Volumen des Quecksilbers bei der Temperatur t bezeichnet, bezogen auf $V_0 = 1$. HOLBORN zeigte, daß die nach obiger Formel berechneten Werte mit den beobachteten genügend übereinstimmen.

Später wurde von SOHNCKE[2] aus ähnlichen Erwägungen wie von HOLBORN allgemein die Forderung aufgestellt, daß für alle Körper, deren Molekül nur aus einem Atom besteht, die spezifische Wärme mit wachsender Temperatur nicht zunehmen dürfe. Einige Beobachtungen an Kadmium und Antimon, deren Molekül im Dampfzustande ebenfalls einatomig ist, stimmen mit dieser Forderung überein. So fand SCHÜZ[3], daß die spezifische Wärme des Kadmiums zwischen -78^0 und $+20^0$ größer war, als zwischen $+20^0$ und $+100^0$; dagegen fand NACCARI, daß die spezifische Wärme des Kadmiums in dem ganzen Temperaturintervall von etwa $18-320^0$ mit wachsender Temperatur zunimmt. Auch beim Antimon zeigen die Beobachtungen bezüglich der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur kein einheitliches Verhalten. Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen ist also bloß für Quecksilber mit Sicherheit eine Abnahme der spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur nachgewiesen.

Eine Vergleichung der spezifischen Wärme im festen und flüssigen Zustande zeigt, daß die spezifische Wärme der festen Körper in der Nähe des Schmelzpunktes meistens stark wächst, sodaß die flüssige Substanz eine größere spezifische Wärme als die feste besitzt. Die folgende Tabelle beweist dies:

Substanz	Temperaturintervall zur Bestimmung der spezifischen Wärme	Spez. Wärme in festem Zustande	Temperaturintervall zur Bestimmung der spezifischen Wärme	Spez. Wärme in flüssigem Zustande
Eis und Wasser . . .	unter 0°	0,502	0 bis 30°	1,000
Blei	0 bis 100	0,0314	350 bis 450	0,0402
Quecksilber	− 78 bis − 40	0,0319	0 bis 100	0,0333
Schwefel	0 bis 100	0,2026	120 bis 150	0,234
Chlorcalcium, kristallisiert	unter 0	0,345	33 bis 80	0,555

P. DE HEEN[4] hat nach der Erkaltungsmethode die spezifische Wärme einiger Flüssigkeiten bis über die kritische Temperatur hinaus verfolgt und gefunden, daß die spezifische Wärme bei der kritischen Temperatur eine plötzliche Verminderung erfährt. Er findet

	Temperatur	Spez. Wärme
Äther	180°	1,041
Äther	185	0,547
Amylen	170	1,500
Amylen	175	0,773
Äthylbromür	215	0,852
Äthylbromür	220	0,233

[1] E. HEILBORN, Ztschr. f. phys. Chem. **7**. 85. 1891. — [2] L. SOHNCKE, WIED. Ann. **66**. 111. 1898. — [3] L. SCHÜZ, ibid. **46**. 184. 1892. — [4] P. DE HEEN, Bull. Ac. R. de Belg. (3) **15**. 522. 1888; Beibl. **12**. 650. 1888.

Digitized by Google

2) Organische Flüssigkeiten.

M. A. v. Reis[1] hat eine große Anzahl organischer Flüssigkeiten untersucht und die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ermittelt. Reis berechnet dann die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und dem Siedepunkte der Flüssigkeit, und ferner zwischen Null und 100°. Multipliziert man die gefundenen Resultate mit den Molekulargewichten, so erhält man die Molekularwärme *M* in den bezeichneten Temperaturintervallen. Es zeigt sich, daß die Molekularwärmen homologer Verbindungen annähernd konstante Differenzen zeigen, die aber in den verschiedenen Reihen nicht gleich sind. Im folgenden ist eine Alkoholreihe und eine Säurereihe mitgeteilt.

	Formel	$C_{20,\,\text{Siedep.}}$	$M_{20,\,\text{Siedep.}}$	Differenz
Methylalkohol	CH_4O	0,6544	20,99	
				9,32
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,6587	30,31	
				10,19
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	
				10,41
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,6873	50,91	
				9,63
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,6877	60,54	
				3 × 9,00
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	0,6776	87,54	
				Mittel 9,69

	Formel	$C_{20,\,\text{Siedep.}}$	$M_{20,\,\text{Siedep.}}$	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	0,5264	24,20	
				7,39
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	0,5265	31,59	
				2 × 7,91
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,5388	47,41	
				8,56
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,5487	55,96	
				9,65
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,5654	65,59	
				Mittel 8,38

Ferner ergab sich bei isomeren Verbindungen, daß isomere Körper von ähnlicher Zusammensetzung die gleiche Molekularwärme besitzen; ist aber die Zusammensetzung nicht ähnlich, so sind die Molekularwärmen verschieden.

Eine Vergleichung der Molekularwärmen solcher Verbindungen, die im Molekül um ein oder mehrere Kohlenstoffatome sich unterscheiden, zeigte, daß der Unterschied für ein Kohlenstoffatom je nach den Verbindungen sehr verschieden sein kann; das gleiche Resultat zeigte sich auch bei der Bestimmung von H_2 und O. Es geht hieraus hervor, daß die Molekularwärme einer flüssigen Verbindung nicht aus den Atomwärmen der Bestandteile nach dem einfachen Jouleschen Gesetz berechnet werden kann.

M. P. de Heen[2] hat ebenfalls für eine größere Anzahl organischer Verbindungen die spezifische Wärme ermittelt und aus den Ergebnissen das Resultat gezogen, daß die innere Arbeit bei analogen Flüssigkeiten gleich groß sei. Um die innere Arbeit zu erhalten, berechnet er die wahre Molekularwärme der Verbindung, indem er die Zahl der Atome mit 2,4, der spezifischen Wärme des Wasserstoffes bei konstantem Volumen, multipliziert. Hat daher eine Verbindung das Molekulargewicht *P* und ist die empirisch bestimmte spezifische Wärme *c*, so ist die innere Arbeit *J* nach der Heenschen Formel

$$J = P \cdot c - 2{,}4 \times n \quad ,$$

wenn *n* die Anzahl der in der Verbindung vorhandenen Atome darstellt. Indessen zeigen die Zahlen für *J* doch nicht unbeträchtliche Unterschiede; so

[1] M. A. v. Reis, Wied. Ann. **13**. 447. 1881. — [2] M. P. de Heen, Essai de phys. compt. Bruxelles 1883. W. Ostwald, Allgem. Chemie 2. Aufl. **1**. 586. 1891.

Digitized by Google

schwanken dieselben bei den Alkoholen zwischen 8,4 und 14,3. Aus der Formel von DE HEEN folgt, daß die Molekularwärme Pc um konstante Werte zunimmt, wenn man in homologen Reihen zu höheren Gliedern aufsteigt. Es ergibt sich nämlich für eine homologe Reihe

$$P_1 \cdot c_1 = J + 2{,}4 \times n$$
$$P_2 \cdot c_2 = J + 2{,}4 \times n + 2{,}4 \times m$$
$$P_3 \cdot c_3 = J + 2{,}4 \times n + 2{,}4 \times 2m \quad .$$

Dieses Resultat ist, abgesehen von den Zahlenwerten, schon durch REIS, wie oben angegeben, gefunden.

R. SCHIFF[1] gelang es, eine größere Anzahl sehr einfacher Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme und der chemischen Konstitution aufzufinden. Die Resultate sind folgende: Alle Fettsäureester von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ haben bei gleichen Temperaturen gleiche spezifische Wärmen. Die spezifische Wärme dieser Körper bei der Temperatur t ist

$$c = 0{,}04416 + 0{,}00088\,t \quad .$$

Die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2 ist daher

$$c_{t_1, t_2} = 0{,}4416 + 0{,}00044\,(t_1 + t_2) \quad .$$

Daß in der Tat diese Formel die Beobachtungsresultate mit genügender Genauigkeit wiedergibt, zeigt folgendes Beispiel.

Die spezifische Wärme von Isoamylvalerat wurde

gefunden					berechnet	Differenz
0,4755	zwischen	64,60°	und	10,18°	0,4744	+ 0,0011
0,4749		64,64		9,97	0,4744	+ 0,0008
0,4803		80,40		10,15	0,4814	− 0,0011
0,4798		80,45		10,22	0,4814	− 0,0016
0,4942		110,30		9,95	0,4946	− 0,0004
0,4950		110,25		10,02	0,4946	+ 0,0004
0,5050		133,70		11,25	0,5053	− 0,0003
0,5053		133,67		11,37	0,5054	− 0,0001

Die oben angegebene Beziehung wurde von SCHIFF an 27 Flüssigkeiten geprüft und bestätigt gefunden.

Das Gesamtresultat der SCHIFFschen Untersuchungen ersieht man aus folgender Zusammenstellung der gefundenen Gleichungen für die spezifischen Wärmen.

Für die Ester der Fettsäuren ist die spezifische Wärme

$$c = 0{,}4416 + 0{,}00088\,t \quad .$$

Für die Benzoesäureester fand sich

beim Methyl . . $c = 0{,}3630 + 0{,}00075\,t$
" Äthyl . . $c = 0{,}3740 + 0{,}00075\,t$
" Propyl . . $c = 0{,}3830 + 0{,}00075\,t$

Es ist hierbei bemerkenswert, daß der Koeffizient von t für diese Ester konstant ist, ein Umstand, der auch später noch mehrfach wiederkehrt.

Für die Phenoläther ergab sich:

Methylphenat, Methylkresolat } $c = 0{,}4054 + 0{,}00086\,t$
Methylxylonat $c = 0{,}4170 + 0{,}00086\,t$

Äthylphenat, Propylphenat, Äthylkresolat } $c = 0{,}4288 + 0{,}00086\,t$

[1] R. SCHIFF, LIEB. Ann. **234**. 300. 1886.

Digitized by Google

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe fand man:

Benzol, Toluol, Metaxylol, Paraxylol	$c = 0{,}3834 + 0{,}001043\,t$	Äthylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen	$c = 0{,}3929 + 0{,}001043\,t$
		Propylbenzol, Cymol	$c = 0{,}4000 + 0{,}001043\,t$

Endlich ergaben die Fettsäuren:

Ameisensäure	$c = 0{,}4966 + 0{,}000709\,t$	Isobuttersäure, Valeriansäure	$c = 0{,}4352 + 0{,}001418\,t$
Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure	$c = 0{,}4440 - 0{,}001418\,t$		

Es ist auffallend, daß die Ameisensäure einen Koeffizienten von t hat, der gerade halb so groß ist, wie der entsprechende Koeffizient bei den übrigen Säuren.

SCHIFF hat für die Ester der Fettsäuren, die sämtlich bei der gleichen Temperatur die gleiche spezifische Wärme haben, noch eine Berechnung für gleiche Volumina bei jenen Temperaturen ausgeführt, die einen gleichen Bruchteil der absoluten kritischen Temperatur darstellen. Die kritischen Temperaturen sind nach PAWLEWSKI für diese Ester bekannt; SCHIFF berechnet die spezifischen Wärmen für diejenige Temperatur, die 0,6 der absoluten kritischen Temperatur darstellt. Für dieselbe Temperatur berechnet er die spezifischen Gewichte und zeigt, daß das so erhaltene Produkt aus spezifischer Wärme und spezifischem Gewichte für die Ester konstant wird. Verallgemeinert man dieses Resultat, so ergibt sich: Gleiche Volumina der Ester haben bei gleichen Bruchteilen der absoluten kritischen Temperaturen die gleiche Wärmekapazität, oder bedürfen der gleichen Wärmemenge, um eine Temperaturerhöhung von 1° zu erfahren. Dieses Resultat gibt mit dem oben angeführten Salze, daß die spezifische Wärme bei gleicher Temperatur für alle Ester gleich sei, eine Beziehung der spezifischen Gewichte, die sich in folgender Weise darstellt. Bezeichnet man die absoluten kritischen Temperaturen zweier Ester mit T' und T'', und mit ϑ' und ϑ'' gleiche Bruchteile dieser Temperaturen, sodaß

$$\vartheta' = n \cdot T' \quad ; \qquad \vartheta'' = n\,T'' \quad ,$$

wo $n < 1$ ist; bezeichnet man ferner mit $c'_{\vartheta'}$ und $s'_{\vartheta'}$ die spezifische Wärme und das spezifische Gewicht für den ersten Ester, so wird bei entsprechender Bezeichnung für den zweiten Ester nach der oben angegebenen Beziehung der Volumina

$$c'_{\vartheta'} s'_{\vartheta'} = c''_{\vartheta''} s''_{\vartheta''} \quad .$$

Ferner ist

$$c''_{\vartheta''} = c'_{\vartheta''} = (a + b \cdot \vartheta'') \quad ,$$

wo a und b die beiden Konstanten für die spezifische Wärme darstellen.

Daher

$$c'_{\vartheta'} s'_{\vartheta'} = c'_{\vartheta''} s''_{\vartheta''} \quad ,$$

oder

$$\frac{a + b\,\vartheta'}{a + b\,\vartheta''} = \frac{s''_{\vartheta''}}{s'_{\vartheta'}} \quad .$$

Nun ist nach der Entwickelung von VAN DER WAALS

$$\frac{v''_{\vartheta''}}{v'_{\vartheta'}} = \frac{v''_{T''}}{v'_{T'}} = \text{const.} \quad ,$$

wenn v' bezw. v'' das Volumen der Gewichtseinheit darstellt. Da ferner

$$\frac{s''_{\vartheta''}}{s'_{\vartheta'}} = \frac{v'_{\vartheta'}}{v''_{\vartheta''}}$$

Digitized by Google

ist, so folgt aus der Beziehung von VAN DER WAALS für die SCHIFFsche Gleichung, daß

$$\frac{a + b\vartheta'}{a + b\vartheta''} = \frac{a + b n T'}{a + b n T''}$$

eine konstante Größe darstellen müßte für jeden Wert von n. Das trifft aber nicht zu und deshalb steht die Beziehung von SCHIFF im Widerspruch mit dem Ergebnis von VAN DER WAALS.

Das Resultat DE HEENS über die Konstanz der inneren Arbeit wird durch SCHIFF nicht bestätigt; auch zeigen sich gegenüber den Versuchsresultaten von v. REIS bei einigen Substanzen nicht unbeträchtliche Differenzen. Man wird deshalb die Ergebnisse von SCHIFF noch nicht als durchaus gesichert ansehen können.

3) Spezifische Wärme von Gemengen.

Während bei den Legierungen der Metalle sich die spezifische Wärme C aus den spezifischen Wärmen c_1 und c_2 der Bestandteile nach der Formel

$$C(p_1 + p_2) = c_1 p_1 + c_2 p_2$$

berechnen läßt, ist dies bei den Gemengen der Flüssigkeiten durchaus nicht immer der Fall. Vielmehr zeigt sich, wie dies zuerst von BUSSY und BUIGNET[1] konstatiert wurde, daß häufig die spezifische Wärme des Gemenges größer ist, als die obige Rechnung ergibt. Genauer wurden die Gemenge von SCHÜLLER[2] untersucht. Er zeigte, daß sämtliche Gemenge, welche Alkohol enthielten, eine größere spezifische Wärme besitzen, als sich aus den Bestandteilen berechnet; es wurden Gemenge von Alkohol mit Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate für Gemenge von Alkohol und Chloroform zusammengestellt.

Gemenge von Alkohol und Chloroform.

Gewicht Alkohol in 100 Gewichtsteilen des Gemenges	Spezifische Wärme beobachtet c	Spezifische Wärme berechnet c_1	$\frac{c}{c_1}$
16,75	0,3348	0,2962	1,1303
28,77	0,3919	0,3410	1,1495
33,92	0,4130	0,4002	1,1466
39,78	0,4315	0,3821	1,1290
47,00	0,4539	0,4090	1,1098
56,46	0,4841	0,4443	1,0896
72,80	0,5331	0,5052	1,0552

Die Angaben der spezifischen Wärmen stellen die mittleren Werte zwischen 16 und 35° dar; die spezifischen Wärmen c_1 wurden aus den Werten 0,6067 für Alkohol und 0,2337 für Chloroform berechnet. Bei allen Gemengen ist die beobachtete spezifische Wärme größer als die berechnete; der Unterschied steigt, wie die letzte Vertikalreihe zeigt, fast bis zu 15%.

Ähnlich verhalten sich die Alkoholwassergemenge; nur zeigt sich bei diesen noch die weitere Eigentümlichkeit, daß es hier Gemenge gibt, deren spezifische Wärme größer ist, als die eines jeden Bestandteiles, worauf fast gleichzeitig mit SCHÜLLER, DUPRÉ und PAGE[3] hingewiesen haben.

Die SCHÜLLERschen Werte sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

---

[1] BUSSY u. BUIGNET, Ann. Chim. Phys. (4) **4.** 5. 1865. — [2] J. H. SCHÜLLER, POGG. Ann. Ergänzungsbd. **5.** 116. 192. 1871. Die Resultate wurden schon im Juni 1869 von A. WÜLLNER mitgeteilt. — [3] A. DUPRÉ u. F. J. M. PAGE, Phil. Mag. Augustheft 1869; POGG. Ann. Ergänzungsbd. **5.** 221. 1871.

Digitized by Google

Gemenge von Alkohol und Wasser.

Gewicht Alkohol in 100 Gewichtsteilen des Gemenges	Spezifische Wärme beobachtet c	Spezifische Wärme berechnet c_1	$\frac{c}{c_1}$
14,90	1,0391	0,9424	1,1026
20,00	1,0456	0,9227	1,1331
22,56	1,0436	0,9128	1,1433
28,56	1,0354	0,8896	1,1639
35,22	1,0076	0,8638	1,1665
44,35	0,9610	0,8285	1,1599
49,46	0,9162	0,8103	1,1307
49,93	0,9096	0,8061	1,1284
54,09	0,8826	0,7909	1,1159
54,45	0,8793	0,7895	1,1139
58,17	0,8590	0,7751	1,1082
73,90	0,7771	0,7172	1,0771
83,00	0,7168	0,6817	1,0515

Durch spätere Beobachtungen ist bewiesen, daß nicht bloß der Äthylalkohol, auf den sich die obigen Resultate beziehen, die erwähnte Eigenschaft, daß gewisse Gemenge mit Wasser eine größere spezifische Wärme, als 1 haben, besitzt, sondern auch andere Alkohole.

Lecher[1] hat diese Eigenschaft für Gemenge von Methylalkohol und Wasser bewiesen; er findet zwei Gemenge, die 12,32 bezw. 20,42 Gewichtsprozente Alkohol enthalten, deren spezifische Wärme gleich 1,073 ist. Ferner hat Zettermann[2] ein ähnliches Resultat für Propylalkohol gefunden; Gemische von 10, 20 und 30 % Alkohol zeigen eine spezifische Wärme, die größer als 1 ist. Endlich hat Pagliani[3] die Resultate Zettermanns für Gemenge von Wasser und Propylalkohol bestätigt und auch für Gemenge von Isobutylalkohol und Wasser ein ähnliches Resultat erhalten. — Es ergibt sich also, daß alle bisher untersuchten Gemenge von Wasser, die einen Alkohol enthalten, für bestimmte Konzentrationen spezifische Wärmen aufweisen, die größer als 1 sind.

Dagegen liefern die Gemenge von Flüssigkeiten, die keinen Alkohol enthalten, spezifische Wärmen, welche mit der aus den Bestandteilen berechneten fast vollständig übereinstimmen. Von Schüller wurden die Gemenge von Chloroform und Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzin und Schwefelkohlenstoff untersucht. Im folgenden sind die Resultate einer Versuchsreihe mitgeteilt.

Gemenge von Benzin und Chloroform.

Gewicht Benzin auf 100 Gewichtsteile Chloroform	Spezifische Wärme beobachtet c	Spezifische Wärme berechnet c_1	$c - c_1$
24,20	0,2782	0,2700	+ 0,0002
50,50	0,2959	0,2959	± 0
75,74	0,3147	0,3136	+ 14
97,10	0,3257	0,3252	+ 5
196,62	0,3556	0,3563	− 7
294,66	0,3727	0,3726	+ 1
388,66	0,3793	0,3814	− 21

Die unter c_1 angegebenen Werte wurden aus den spezifischen Wärmen des Chloroforms und derjenigen des Benzins nach der bekannten Formel berechnet und hierbei auf die jeweilige Temperatur Rücksicht genommen.

[1] E. Lecher, Wien. Ber. **76**. 1. 1877. — [2] F. Zettermann, Journ. de phys. **10**. 312. 1881. — [3] S. Pagliani, Nuov. Cim. (3) **12**. 219. 1883.

Digitized by Google

4) Spezifische Wärme von Lösungen.

Die spezifischen Wärmen der wässerigen Lösungen von Salzen oder Säuren lassen sich nicht aus der spezifischen Wärme der Bestandteile unmittelbar berechnen. In den meisten Fällen ist die beobachtete spezifische Wärme kleiner als die nach der Formel p. 194 u. 202 berechnete. Bezeichnet man die spezifische Wärme des festen Salzes mit γ, so ist, wenn die Lösung auf 100 g Wasser p g Salz enthält, die aus den Bestandteilen berechnete spezifische Wärme c_1 gleich

$$c_1 = \frac{100 + p \cdot \gamma}{100 + p} \quad .$$

Als Beispiele führen wir einige Resultate von SCHÜLLER[1] für Chlornatrium an. Zur Berechnung von c_1 ist die spezifische Wärme γ des festen Salzes 0,214 gesetzt.

Gewicht Chlornatrium auf 100 Gewichtsteile Wasser	Spezifische Wärme beobachtet c	Spezifische Wärme berechnet c_1	Differenz $(c - c_1)$	$c(100 + p)$
5	0,9306	0,9626	− 0,0320	97,71
10	0,8909	0,9285	− 0,0376	97,99
20	0,8304	0,8690	− 0,0386	99,64
30	0,7897	0,8186	− 0,0289	102,66

Die Tabelle zeigt durchweg, daß die beobachteten Werte kleiner sind als die berechneten. Die letzte Vertikalreihe beweist ferner, daß durch den Zusatz von Salz der Wasserwert der Lösung sogar kleiner werden kann, als der Wasserwert des Wassers allein, das in der Lösung vorhanden ist. Denn der Wasserwert des in der Lösung vorhandenen Wassers ist in jedem Falle gleich 100; dagegen sind die Zahlen der letzten Vertikalreihe mehrfach kleiner als 100.

Während SCHÜLLER das von WÜLLNER modifizierte KOPPsche Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärmen benutzte, verwendete J. THOMSON[2] eine Methode, die darauf beruht, die spezifische der Lösung durch Erwärmen mittels einer bekannten Wärmemenge zu ermitteln. Die Lösung wurde nämlich in einem Kalorimeter von etwa 1 Liter Inhalt durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens Wasserstoffes entwickelte Wärme erhitzt. Der Vorteil dieser Methode besteht einmal darin, daß die Korrektionen wegen Strahlung auf Null reduziert werden können, und zweitens darin, daß die spezifische Wärme sich nicht als mittlere spezifische Wärme eines größeren Temperaturintervalls ergibt, sondern als die mittlere innerhalb weniger Grade. Die Resultate von THOMSON beziehen sich auf 18°. Im folgenden sind die Resultate für Chlornatriumlösungen mitgeteilt.

Anzahl der Moleküle H_2O auf 1 Mol. NaCl n	Spezifische Wärme c	Molekulargewicht von $NaCl + nH_2O$ P	Molekularwärme Pc	Differenz $Pc - n \times 18$ δ
10	0,791	58,5 + 180	188,5	+ 8,5
20	0,863	58,5 + 360	361,0	+ 1,0
30	0,895	58,5 + 540	536	− 4,0
50	0,931	58,5 + 900	892	− 8,0
100	0,962	58,5 + 1800	1778	− 12,0
200	0,978	58,5 + 3600	3578	− 22,0

[1] J. H. SCHÜLLER, POGG. Ann. **136**. 70. 1879. — [2] J. THOMSON, ibid. **142**. 337. 1871.

Digitized by Google

Die letzte Vertikalreihe zeigt, ebenso wie die früheren Versuche SCHÜLLERS, daß der Wasserwert einer Lösung kleiner sein kann, als der Wasserwert des in der Lösung vorhandenen Wassers; bei den vier zuletzt angegebenen Konzentrationen ist die Differenz $\delta = (Pc - n \cdot 18)$ negativ, d. h. die erwähnte Beziehung tritt hier ein. Aus der Differenz δ läßt sich die spezifische Wärme der Lösung unmittelbar berechnen; es ist, wenn

$$P = m + n \cdot 18$$

gesetzt wird, wo m das Molekulargewicht des Salzes bezeichnet,

$$c = \frac{\delta + n \times 18}{m + n \times 18} \quad .$$

In der folgenden Tabelle sind die Werte von n und die entsprechenden Werte von δ angegeben.

Substanz	m	Werte von n: 5	7,5	10	15	20	25	30	50	65	100	200	Spezifische Wärme $n =$ 50	$n =$ 100
		Entsprechende Werte von δ												
SO_3	80	+ 2,7	—	+ 2,0	—	+ 1,2	—	—	0	—	− 3	− 5	0,918	0,956
NO_3H	63	—	—	+ 6,6	—	− 0,9	—	—	− 4	—	− 6	− 3	0,930	0,963
HCl	36,5	—	—	− 17,8	—	− 21,9	—	—	− 27	—	− 30	− 39	0,932	0,964
$C_4H_6O_6$	150	—	—	+ 66	—	—	+ 63	—	+ 57	—	+ 56	+ 56	0,911	0,952
NaOH	40	—	+ 13,2	—	+ 2,2	—	—	− 7	− 15	—	− 19	− 22	0,942	0,968
KOH	56	—	—	—	—	—	—	− 18	− 24	—	− 30	− 35	0,916	0,954
NH_4OH	35	—	—	—	—	—	—	+ 33	+ 34	—	+ 33	—	0,999	0,999
NaCl	58,5	—	—	+ 8,5	—	+ 1,0	—	− 4	− 8	—	− 12	− 22	0,931	0,962
KCl	74,6	—	—	—	− 7,6	—	—	− 17,4	− 19	—	− 25	− 35	0,904	0,948
NH_4Cl	53,5	—	+ 8,3	+ 1,6	—	—	− 6,4	—	− 7	—	− 9	− 12	0,937	0,966
$NaNO_3$	85	—	—	+ 23,8	—	—	+ 11,7	—	+ 4	—	− 9	− 7	0,918	0,950
KNO_3	101	—	—	—	—	—	+ 8,4	—	+ 2	—	− 9	− 25	0,901	0,942
NH_4NO_3	80	+ 28,7	—	—	—	+ 18		—	+ 10	—	+ 8	—	0,929	0,962
Na_2CO_3	106	—	—	—	—	—	—	—	+ 1	—	− 22	− 50	0,896	0,933
Na_2SO_4	142	—	—	—	—	—	—	—	—	0	− 13	− 26	—	0,920
$(NH_4)_2SO_4$	132	—	—	—	—	—	—	+ 11	− 1	—	− 15	− 21	0,871	0,924
$MgSO_4$	120	—	—	—	—	− 3	—	—	− 26	—	− 39	− 59	0,857	0,917
$NaC_2H_3O_2$	82	—	—	—	—	+ 31	—	—	+ 21	—	+ 17	+ 20	0,938	0,965

Die Zahlen beweisen, daß die Werte von δ mit wachsendem n abnehmen; für $n = 200$ sind die δ mit geringen Ausnahmen negativ; d. h. bei stärkerer Verdünnung ist der Wasserwert der Lösung bei den meisten Snbstanzen geringer als der Wasserwert des in der Lösung vorhandenen Wassers.

Außer den oben angegebenen Substanzen hat J. THOMSEN noch eine Reihe von Substanzen für $n = 200$ untersucht, deren Mitteilung wir hier unterlassen.

MARIGNAC hat in zwei Arbeiten[1] ebenfalls ausgedehnte Untersuchungen über die spezifische Wärme wässeriger Lösungen mitgeteilt. Die Resultate stimmen in den wesentlichen Punkten mit den von J. THOMSEN überein. Aus der ersten Arbeit ist das Resultat hervorzuheben, welches für Zuckerlösungen gefunden wurde. Die spezifische Wärme dieser Lösungen läßt sich aus derjenigen des Wassers und des flüssigen Zuckers — letztere gleich 0,460 gesetzt — für alle Konzentrationen nach der bekannten Formel berechnen. In der zweiten Arbeit, die ein großes Beobachtungsmaterial für Konzentrationen von 1 Mol. Salz auf 50 bezw. 100 und 200 Mol. Wasser enthält, sucht MARIGNAC die Frage zu beantworten, welche Regelmäßigkeiten sich zeigen, wenn man in einem Salz der Reihe nach eine Basis durch eine äquivalente Menge einer anderen Basis ersetzt,

[1] C. MARIGNAC, Ann. Chim. Phys. (4) **22**. 385. 1871; LIEB. Ann. Suppl. **8**. 335; (5) **8**. 410. 1876.

Digitized by Google

oder wenn man ebenso mit den Säuren verfährt. Obschon ein gewisser Zusammenhang unerkennbar sich kundgibt, wie folgende Zusammenstellung der Molekularwärmen für Konzentrationen, die auf 1 Mol. Salz 100 Mol. Wasser enthalten, zeigt,

	Molekularwärme		Molekularwärme
H_2SO_4	1812	H_2CrO_4	1807
K_2SO_4	1781	K_2CrO_4	1775
Na_2SO_4	1800	Na_2CrO_4	1793
$(NH_4)_2SO_4$	1802	$(NH_4)_2CrO_4$	1817

so findet man doch aus der Gesamtheit der Resultate, daß die spezifische Wärme der Lösung nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern auch noch von anderen bisher nicht ergründeten Umständen. Man kann deshalb die Molekularwärme einer Lösung nicht allgemein als die Summe zweier Größen darstellen, von denen die eine nur von der Basis, die andere nur von der Säure abhängt.

Der Satz, nach welchem die spezifische Wärme der Lösungen geringer ist, als der aus den Bestandteilen berechnete Wert, hat, wie MARIGNAC nachgewiesen, einige Ausnahmen: denn er findet sich nicht bestätigt bei den meisten essigsauren Salzen.

Eine Vergleichung der von verschiedenen Forschern erhaltenen Wärmen wässeriger Salzlösungen ist für einige Substanzen von WINKELMANN[1] gegeben, der durch Vergleichung der Lösungswärmen der Salze bei verschiedenen Temperaturen die spezifische Wärme berechnete. Im folgenden sind einige Resultate mitgeteilt.

Anzahl n der Wassermoleküle auf 1 Mol. Salz	Spezifische Wärme n. WINKELMANN	Differenz der spezifischen Wärmen S[2]) − W	Differenz der spezifischen Wärmen T[3]) − W	Anzahl n der Wassermoleküle auf 1 Mol. Salz	Spezifische Wärme n. WINKELMANN	Differenz der spezifischen Wärmen S[2]) − W	Differenz der spezifischen Wärmen T[3]) − W
	Chlornatrium				Chlorkalium		
10	0,789	− 0,006	+ 0,002	15	0,762	+ 0,008	− 0,003
20	0,857	− 0,007	+ 0,006	30	0,858	+ 0,012	− 0,008
30	0,895	− 0,010	± 0,000	50	0,908	+ 0,003	− 0,004
50	0,932	− 0,010	− 0,001	100	0,950	+ 0,005	− 0,002
100	0,962	—	± 0,000	200	0,973	—	− 0,003
	Chlorammonium				Ammoniumnitrat		
10	0,781	− 0,012	− 0,003	20	0,856	—	+ 0,006
25	0,882	+ 0,013	− 0,001	50	0,929	—	+ 0,000
50	0,934	+ 0,010	+ 0,003	100	0,956	—	+ 0,006
100	0,965	—	+ 0,001				
	Natriumnitrat				Kaliumnitrat		
10	0,764	+ 0,011	+ 0,005	25	0,837	+ 0,009	− 0,005
25	0,862	+ 0,018	+ 0,001	50	0,900	+ 0,016	+ 0,001
50	0,918	+ 0,015	± 0,000	100	0,944	—	− 0,002
100	0,955	—	− 0,005	200	0,969	—	− 0,003
200	0,977	—	− 0,002				

Die Differenzen zwischen den Werten von THOMSON und SCHÜLLER, die sich aus den oben angeführten Fällen unmittelbar ableiten lassen, sind am größten; kleiner sind die Differenzen S — W; am kleinsten die Differenzen T — W; die letzten betragen durchschnittlich 0,0026, d. h. etwa 0,3 %.

E. MATHIAS[4] hat eine einfache Formel für hinreichend verdünnte Lösungen aufgestellt, welche die Beobachtungen gut wiedergibt. Bezeichnet man mit c die spezifische Wärme des Lösungsmittels, mit n die Zahl der Äquivalente des

[1] A. WINKELMANN, POGG. Ann. **149**. 1. 1873. — [2] S = J. H. SCHÜLLER, l. c. — [3] T = J. THOMSON, l. c. — [4] E. MATHIAS, C. R. **107**. 524. 1888; Journ. de phys. **8**. 204. 1889.

Digitized by Google

Lösungsmittels auf 1 Äquivalent des gelösten Körpers, so ist die spezifische Wärme γ_n der Lösung

$$\gamma_n = \frac{a+n}{b+n} \cdot c \quad ,$$

wo a und b zwei Konstanten darstellen. Die Formel gilt, wenn n mindestens gleich 25 ist. Die Werte von a und b sind für einige Substanzen nach MATHIAS:

	a	b		a	b
SO_3OH . . .	2,5	7,3	NaCl	11,45	20
HCl	2,73	10,1	AzH_4Cl . . .	5,3264	12,553
NaOHO . . .	24,023	31,43	$NaOSO_3$ . . .	18,51	28,12
KOOH . . .	12,326	22,564	$C_{12}H_{11}O_{11}$ . .	8,778	19,77

Um den Grad der Übereinstimmung zu zeigen, soll die Berechnung zweier wässeriger Lösungen nach den Beobachtungen von J. THOMSON durchgeführt werden; es ist hier $c = 1$ zu setzen und man erhält:

Äquivalente Wasser auf 1 Äq. NaCl	Spezifische Wärme beob.	Spezifische Wärme ber.	Differenz	Äquivalente Wasser auf 1 Äq. HCl	Spezifische Wärme beob.	Spezifische Wärme ber.	Differenz
40°	0,863	0,858	+ 0,005	40°	0,855	0,853	+ 0,002
60	0,895	0,893	+ 0,002	100	0,932	0,933	− 0,001
100	0,931	0,929	+ 0,002	200	0,964	0,965	− 0,001
200	0,962	0,961	+ 0,001	400	0,979	0,982	− 0,003
400	0,978	0,977	+ 0,001				

Wie CATTANEO[1] gezeigt, gibt die Formel von MATHIAS auch die Beobachtungen der spezifischen Wärme der wässerigen Lösungen von Schwefelsäure genügend wieder.

MATHIAS macht darauf aufmerksam, daß die von ihm angegebene Formel eine Beziehung zum WOESTYNschen Gesetz[2] zeigt.

Führt man die Bezeichnungen

	Spez. Wärme	Äquivalent-Gewicht	Zahl der Äquivalente
Lösungsmittel	c	e	n
Substanz	c_1	e_1	1
Lösung	γ_n	—	$n+1$

ein, so würde, wenn das WOESTYNsche Gesetz unmittelbar anwendbar wäre, die Gleichung bestehen

$$\gamma_n (e n + e_1) = c e n + c_1 e_1 \quad .$$

Diese Gleichung ist nicht zutreffend; legt man aber dem gelösten Körper im gelösten Zustande ein neues Äquivalentgewicht E statt e_1 und eine neue spezifische Wärme C statt c_1 bei, so erhält man nach dem WOESTYNschen Gesetz

$$\gamma_n (e n + E) = c e n + C \cdot E$$

und es läßt sich jetzt E und C so bestimmen, daß der von MATHIAS aufgestellten Gleichung genügt wird. Es ist nämlich

$$E = e b \quad ; \quad C = \frac{a c}{b} \quad .$$

[1] C. CATTANEO, Nuov. Cim. (3) **26.** 50. 1889; Beibl. **14.** 24. 1890. — [2] Richtiger wird dieses Gesetz das JOULEsche genannt. Vgl. p. 192.

Digitized by Google

Unter diesen Annahmen gilt daher das WOESTYNsche Gesetz bei genügend starken ($n =$ oder > 25) Verdünnungen.

Über die Änderung der spezifischen Wärme wässeriger Salzlösungen mit der Temperatur hat TEUDT[1] Untersuchungen angestellt, aus denen sich ergibt, daß die Änderung fast allein durch das in der Lösung erhaltene Wasser bedingt wird.

Spezifische Wärme der Gase.

A. Spezifische Wärme der Gase bei konstantem Drucke.

I. Methoden.

Die erste Untersuchung der spezifischen Wärme der Gase rührt von CRAWFORD[2] her. Er benutzte die Mischungsmethode, indem er zwei große Behälter von Weißblech, die in Größe, Gewicht und Form vollständig übereinstimmten, von denen der eine aber leer, der andere mit Gas gefüllt war, auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzte und sie dann in zwei gleichen Kalorimetern abkühlte. Aus der Erwärmung, welche die beiden Kalorimeter erfahren, ließ sich die spezifische Wärme des in dem einen Behälter eingeschlossenen Gases berechnen. Die bei dieser Methode erreichbare Genauigkeit ist indes nur sehr gering; denn der Wasserwert des eingeschlossenen Gases ist gegenüber dem Wasserwert des Behälters nur klein, sodaß das Gas auch nur wenig zur Erwärmung des Kalorimeters beiträgt. Das von CRAWFORD gefundene Resultat für die spezifische Wärme der Luft ist nicht annähernd richtig; er findet die spezifische Wärme der Luft nämlich fast doppelt so groß, als diejenige des Wassers, während sie tatsächlich unter den Verhältnissen, unter denen CRAWFORD arbeitete, weniger als ein Fünftel davon ist.

Die späteren Forscher benutzten in den meisten Fällen nicht die gewöhnliche Mischungsmethode, bei der eine abgeschlossene erwärmte Gasmasse in einem Kalorimeter abgekühlt wurde, sondern ließen vielmehr die erwärmten Gase das Kalorimeter durchströmen, um so größere Gasmassen verwenden zu können und im Kalorimeter eine Temperaturerhöhung zu erhalten, welche fast ausschließlich durch die Gasmassen selbst hervorgerufen war. Ohne näher auf die einzelnen Untersuchungen hier einzugehen[3], möge folgende Übersicht für einige Gase genügen.

Gase	Spezifische Wärme bei konstantem Druck, bezogen auf gleiche Gewichte und auf Wasser gleich 1, nach					
	LAVOISIER und LAPLACE	CLEMENT und DESONNES	DELAROCHE und BÉRARD	APJOHN	SUERMANN	DELARIVE und MARCET
Luft . . .	0,33	0,25	0,2669	0,7670	0,2940	—
Stickstoff .	—	—	0,2754	0,2899	0,3135	0,2752
Sauerstoff .	0,65	—	0,2361	0,1953	0,2750	0,2422
Wasserstoff .	—	2,40	3,2936	5,6629	6,1892	3,8794
Kohlensäure	—	0,24	0,2210	0,2094	0,2124	0,1751

Von den hier angegebenen Werten kommen diejenigen, welche durch DELAROCHE und BÉRARD ermittelt wurden, der Wahrheit am nächsten.

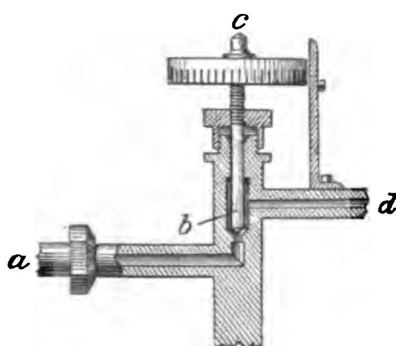
---

[1] H. TEUDT, Inaug.-Diss. Erlangen 1900; Beibl. **24.** 1104. 1900. — [2] GEHLERS physik. Wörterb. **10.** I. Abt. 683. 1841. — [3] Eine genaue Darstellung findet man in GEHLERS physik. Wörterb., l. c., und in der historischen Übersicht von REGNAULTs Arbeit über die spezifische Wärme der Gase (Mémoires de l'Acad. **26.** 7. 1862).

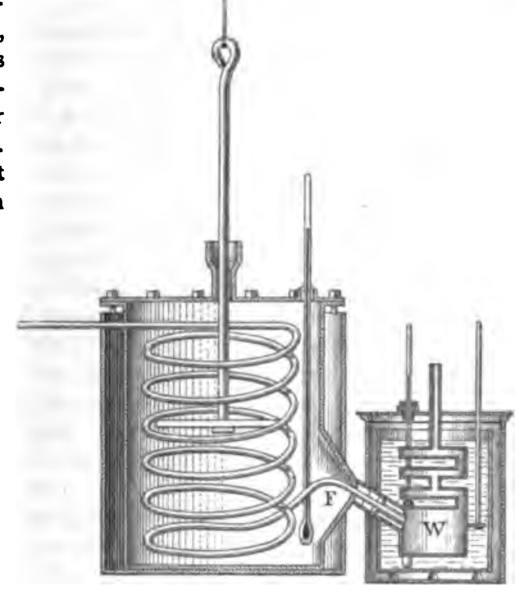
Digitized by Google

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die spezifische Wärme der Gase wurden von REGNAULT[1] angestellt und zwar nach einer Methode, welche der von DELAROCHE und BÉRARD angewandten ganz ähnlich war. REGNAULT ließ einen Gasstrom, der auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wurde, unter konstantem Druck durch das Kalorimeter strömen und bestimmte dessen Temperaturänderung. Der von REGNAULT benutzte Apparat besteht im wesentlichen aus vier Teilen, dem Aufbewahrungsgefäß für die Gase, dem Druckregulator, dem Erwärmungsapparat und dem Kalorimeter.

Als Aufbewahrungsgefäß benutzte REGNAULT einen etwa 30 Liter fassenden Zylinder von 5 mm dickem Kupferblech, in dem die Gase durch eine Druckpumpe bis auf mehrere Atmosphären Druck komprimiert wurden. Da das Volumen des Zylinders bekannt war, konnte aus dem Druck des Gases vor und nach dem Versuche die ausgetretene und durch das Kalorimeter geführte Gasmenge bestimmt werden. REGNAULT nahm hierbei Rücksicht auf die Abweichung der Gase vom BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz.



Figur 44.



Figur 45.

Würde man das Gas aus dem Druckzylinder unmittelbar in das Erwärmungsgefäß und dann weiter in das Kalorimeter haben eintreten lassen, so hätte der Druck und die Geschwindigkeit des abfließenden Gases mit wachsender Zeit eine Abnahme erfahren. Um dies zu vermeiden, schaltete REGNAULT einen Druckregulator ein, der in Figur 44 abgebildet ist. Das Gas tritt in die Röhre *a* ein, fließt durch den von dem Stift *bc* freigelassenen Raum in die Röhre *d* und von da weiter zu dem Erwärmungsapparat. Das obere Ende des Stiftes *bc* trägt eine Schraube, welche luftdicht paßt; durch Drehung der Trommel *h* kann der Stift gehoben und gesenkt werden. Unmittelbar hinter *d* ist ein Manometer angebracht, in der Figur nicht gezeichnet, um den Druck des Gases vor dem Eintritt in den Erwärmungsapparat zu messen. Es wird nun die Stellung des Stiftes *bc* so reguliert, daß während des ganzen Versuches das Manometer denselben Druck anzeigt.

Der Erwärmungsapparat besteht aus einem Ölbade, in welchem sich eine Spirale von Messing oder Platin befindet, die 8 mm inneren Durchmesser hat und 10 m lang ist. Das Gas durchströmt diese lange Spirale und erwärmt sich

---

[1] V. REGNAULT, Mémoires de l'Acad. **26.** 58. 1862.

Digitized by Google

hierbei bis zur Temperatur des Ölbades. REGNAULT überzeugte sich hiervon durch besonders angestellte Versuche.

Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, das auf die Temperatur des Ölbades erwärmte Gas ohne Temperaturerniedrigung in das Kalorimeter zu führen. REGNAULT erreichte dies in folgender Weise. Das Ölbad hat an der Austrittsstelle der Spirale bei F eine Ausbuchtung (Figur 45); das Ende des Spiralrohres ist von einer Korkhülle umgeben, die das erwärmte Ölbad mit dem Kalorimeter wasserdicht verbindet. In der Korkhülle ist ferner ein kleines Glasrohr befestigt, welches das durchtretende Gas in ein besonderes Abkühlungsgefäß W gasdicht überführt. Dies Abkühlungsgefäß, welches in dem Kalorimeter sich befindet, besteht aus vier übereinander gestellten kleinen Kästen, von denen jedes höhere mit dem darunter befindlichen durch eine Röhre verbunden ist. Der Innenraum eines jeden Kastens ist durch eingesetzte Zwischenwände in eine Spirale ausgebildet, sodaß die vier Kästen zusammen eine Spirale von bedeutender Länge und dadurch auch von großer Oberfläche vertreten. Von dem obersten Kasten geht eine oben offene Röhre in die freie Luft. Während das Gas durch die Kästen strömt, gibt es seine überschüssige Wärme an das Kalorimeter ab, indem es sich bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlt. Auf die Korrektionen, welche an den Beobachtungen noch anzubringen sind, gehen wir hier nicht ein und bemerken nur noch, daß der Wasserwert des Kalorimeters mit Wasser und Zubehör 660 g betrug, daß ferner die durch das Kalorimeter durchgeführte Gasmassen sehr bedeutende waren. Das Gewicht der durchgeführten Luft betrug in den einzelnen Versuchen (es wurden absichtlich sehr verschiedene Mengen verwandt) zwischen 30 und 235 g.

E. WIEDEMANN[1] hat später mit viel geringeren Mitteln, als sie REGNAULT zur Verfügung standen, die spezifische Wärme einer Reihe von Gasen untersucht und Werte erhalten, welche den REGNAULTschen an Genauigkeit nicht nachstehen. WIEDEMANN benutzte ein viel kleineres Kalorimeter als REGNAULT (der Wasserinhalt betrug etwa 60 g) und konnte demnach auch mit kleineren Gasmengen arbeiten. Die Erwärmung und Abkühlung des Gases geschah nicht in Spiralen, sondern in kleinen Röhren oder Zylindern, die mit gut leitenden Metallspänen angefüllt waren. Hierdurch wurde eine große Metalloberfläche erzielt, mit der das Gas in Berührung trat, ohne daß die Dimension des Apparates selbst eine große wurde. Der Erhitzungsapparat bestand aus einem dünnwandigen kupfernen Zylinder, der einen Durchmesser von 4 cm und eine Länge von 11 cm hatte, und der mit feinen Kupferdrehspänen dicht gefüllt war. Dieser Zylinder war, mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen, in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bade, das auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde, befestigt. Die Verbindung des Erhitzungsapparates mit dem Abkühlungsgefäß im Kalorimeter war ähnlich wie bei REGNAULT hergestellt, dagegen hatte das Abkühlungsgefäß bei WIEDEMANN eine näher anzugebende Einrichtung. Dasselbe bestand nämlich aus drei vertikalen silbernen Röhren von 41 mm Höhe und 9 mm Weite, die dicht mit Silberdrehspänen gefüllt und durch enge horizontale Röhrchen derart miteinander verbunden waren, daß das eintretende Gas die drei vertikal gestellten Röhren nacheinander durchströmen mußte, um das System zu verlassen. WIEDEMANN überzeugte sich durch besondere Versuche, daß das Gas in dem Erhitzungsapparat die Temperatur des Bades erhielt und daß es ferner in dem Abkühlungsgefäß sich bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlte.

Die angegebene Methode von E. WIEDEMANN liefert ebenso wie diejenige von REGNAULT die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck, d. h. sie

---

[1] E. WIEDEMANN, POGG. Ann. **157**. 1. 1876.


Digitized by Google

liefert diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um die Gewichtseinheit eines Gases um 1^0 zu erwärmen, wenn das Gas sich so ausdehnen kann, daß der Druck unverändert bleibt.

II. Abhängigkeit von der Temperatur.

Untersuchungen von REGNAULT und E. WIEDEMANN.

REGNAULT untersuchte zunächst die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Luft von der Temperatur, indem er die Anfangstemperatur der Luft variierte. Es ergab sich

Die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck	zwischen den Temperaturgrenzen
0,23771	− 30 und + 10°
0,23741	0 und + 100
0,23751	0 und + 200

Die Werte beziehen sich auf Wasser von etwa 10—20° gleich 1; sie weichen so wenig voneinander ab, daß man schließen darf, daß innerhalb der vorliegenden Temperaturgrenzen die spezifische Wärme der Luft von der Temperatur unabhängig ist. REGNAULT bemerkt dabei ausdrücklich, daß die Temperatur nach dem Luftthermometer gemessen ist.

Auch der Wasserstoff zeigte das gleiche Resultat, denn während die spezifische Wärme zwischen Null und 200° gleich 3,409 gefunden wurde, ergab sich zwischen − 30° und + 10° der Wert zu 3,3996. Die Werte zeigen eine so nahe Übereinstimmung, daß die spezifische Wärme des Wasserstoffes zwischen − 30 und 200° als konstant zu betrachten ist.

Dagegen zeigte die Kohlensäure nach REGNAULTS Beobachtungen ein beträchtliches Wachstum der spezifischen Wärme mit der Temperatur. Es ergab sich:

Die mittlere spezifische Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck	zwischen den Temperaturgrenzen
0,18427	− 30 und + 10°
0,20246	+ 10 und + 100
0,21692	+ 10 und + 210

Bezeichnet man mit λ die Wärmemenge, die nötig ist, um die Gewichtseinheit Kohlensäure von − 30 bis $+ t^0$ zu erwärmen, so kann man mit REGNAULT setzen

$$(1) \qquad \lambda_{-30 \cdot t} = A(t + 30) + B(t + 30)^2 - C(t + 30)^3 \quad .$$

Für $t = 10$ wird

$$\lambda_{-30 \cdot 10} = 0,18427 \times 40 = 7,3708 \quad .$$

Für $t = 100$ wird

$$\lambda_{+10 \cdot 100} = 7,3708 + 0,20246 \times 90 = 25,5922 \quad .$$

Für $t = 200$ wird

$$\lambda_{+10 \cdot 200} = 7,3708 + 0,21692 \times 190 = 50,7548 \quad .$$

Digitized by Google

Aus den drei Gleichungen für λ erhält man die Konstanten A, B und C. und zwar

$$\log A = 0{,}2513462 - 1$$
$$\log B = 0{,}1640823 - 4$$
$$\log C = 0{,}5545931 - 8 \quad .$$

Die spezifische Wärme bei der Temperatur t erhält man aus der obigen Gleichung nach der Formel:

$$\frac{d\lambda}{dt} = A + 2B(t+30) - 3C(t+30)^2 \quad .$$

Hieraus ergibt sich

Die spezifische Wärme der Kohlensäure	bei
0,1870	0°
0,2145	100
0,2396	200

Die spezifische Wärme der Kohlensäure nimmt also in dem Intervall von Null bis 200° um 28% zu.

Ein ähnliches Resultat hat auch E. WIEDEMANN erhalten. Außer Kohlensäure wurden noch Kohlenoxyd, Äthylen, Stickstoffoxydul und Ammoniak in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Resultate WIEDEMANNS sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Gas	bei 0°	bei 100°	bei 200°	Zuwachs der spezifischen Wärme von 0 bis 200°, ausgedrückt in Prozenten
Luft	0,2389	—	—	0,00
Wasserstoff	3,410	—	—	0,00
Kohlenoxyd	0,2426	0,2426	0,2426	0,00
Kohlensäure	0,1952	0,2169	0,2387	22,28
Äthylen	0,3364	0,4189	0,5015	49,08
Stickstoffoxydul . .	0,1983	0,2212	0,2442	23,15
Ammoniak	0,5009	0,5317	0,5629	12,38

Die Resultate stimmen, soweit eine Vergleichung mit den REGNAULTschen Beobachtungen möglich ist, mit diesen gut überein.

E. WIEDEMANN hebt hervor, daß die Änderungen der spezifischen Wärmen der Gase mit der Temperatur sich nicht aus der Abweichung derselben vom BOYLE-MARIOTTEschen Gesetze erklären lassen. Man erhält nämlich für das Verhältnis von $P_0 \cdot V_0 / P_1 \cdot V_1$, welches nach dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetze gleich 1 sein sollte, für Drucke von 1 bezw. 2 Atmosphären.

	$\frac{P_0 \cdot V_0}{P_1 \cdot V_1}$
Kohlenoxyd . . .	1,0029
Kohlensäure . . .	1,0072
Äthylen	1,0056
Stickstoffoxydul . .	1,0065
Ammoniak	1,0188

Das Ammoniak zeigt also von den vier Gasen die größte Abweichung vom BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz, dabei aber nach den obigen Versuchen, abgesehen vom Kohlenoxyd, die geringste Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

Digitized by Google

Ferner läßt sich, wie E. WIEDEMANN betont, die Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit wachsender Temperatur nicht aus dem Einflusse eines in dem Gase vorhandenen Elements, etwa des Kohlenstoffes oder des Stickstoffes, erklären. Denn der Stickstoff zeigt, wie die Versuche REGNAULTS mit Luft beweisen, wenigstens bis 200° keine Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur; andererseits ist zwar durch die Untersuchungen von H. F. WEBER bewiesen, daß der Kohlenstoff in fester Form eine sehr starke Änderung mit der Temperatur besitzt, diese Eigenschaft überträgt sich aber nicht auf alle Kohlenstoffverbindungen, wie die von E. WIEDEMANN erhaltenen Resultate mit Kohlenoxyd beweisen, dessen spezifische Wärme von der Temperatur unabhängig gefunden wurde. — Am ehesten läßt sich die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur aus einer allmählich fortschreitenden Dissoziation erklären, die in niedrigen Temperaturgraden vorerst nur in einer Lockerung der Moleküle besteht, welche einem Wärmeverbrauch entspricht.

Über die spezifische Wärme der Gase in sehr hohen Temperaturen wird später berichtet.

III. Resultate von Regnault.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate von REGNAULT. Die spezifischen Wärmen sind die mittleren zwischen etwa 20 und 200°. Die Temperatur im Kalorimeter stieg von etwa 10 bis 20°, die spezifische Wärme des Wassers in diesem Temperaturintervall ist gleich 1 gesetzt. Außer der spezifischen Wärme ist die Dichtigkeit der Gase, bezogen auf Luft gleich 1, und das Produkt dieser Dichtigkeit und der spezifischen Wärme angegeben.

Gase	Formel	Dichtigkeit, bezogen auf Luft gleich 1 I	Spezifische Wärme bei konstantem Druck, bezogen auf Wasser gleich 1 II	Produkt aus I und II III
Luft	—	1	0,2375	0,2375
Stickstoff	N_2	0,9713	0,2438	0,2365
Sauerstoff	O_2	1,1056	0,2175	0,2405
Wasserstoff	H_2	0,0692	3,4090	0,2359
Chlor	Cl_2	2,4502	0,1210	0,2964
Brom	Br_2	5,4772	0,0555	0,3029
Kohlenoxyd	CO	0,9673	0,2450	0,2376
Stickoxyd	NO	1,0384	9,2317	0,2406
Chlorwasserstoff	HCl	1,2596	0,1845	0,2333
Stickoxydul	N_2O	1,5241	0,2262	0,3447
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1747	0,2432	0,2857
Kohlensäure	CO_2	1,5201	0,2169	0,3307
Schweflige Säure	SO_2	2,2113	0,1544	0,3414
Ammoniak	NH_3	0,5894	0,5084	0,2996
Grubengas	CH_4	0,5527	0,5929	0,3277
Äthylen	C_2H_4	0,9672	0,4045	0,3909
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2,2269	0,2238	0,6096

Die letzte Ventikalspalte, welche das Produkt aus spezifischer Wärme und spezifischem Gewicht darstellt, gibt die spezifische Wärme gleicher Volumina der verschiedenen Gase an, und da gleiche Volumina nach dem AVOGADROschen Gesetz eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so sind die Zahlen der letzten Reihe der Molekularwärme der einzelnen Gase proportional. Wir werden hierauf später zurückkommen.

REGNAULT zeigte ferner, daß eine Vermehrung des Druckes bis etwa 12 Atmosphären keinen bemerkbaren Einfluß auf die spezifische Wärme von

Digitized by Google

Luft und Wasserstoff ausübte. Auch die Kohlensäure scheint sich ebenso wie Luft und Wasserstoff in dieser Beziehung nach den Versuchen REGNAULTS zu verhalten. Die Gewichtseinheit eines Gases bedarf hiernach immer der gleichen Wärmemenge zur Temperaturerhöhung von Null auf 1°, gleichgültig unter welchem Anfangsdrucke das Gas steht.

Indessen ist in neuerer Zeit durch J. JOLY nachgewiesen, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für Luft und Kohlensäure mit wachsender Dichtigkeit wächst; wir werden diese Versuche später genauer behandeln.

B. Spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen.

Die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen läßt sich nur schwer beobachten, weil der Wasserwert eines in einer Hülle unter normalem Druck eingeschlossenen Gases immer sehr klein ist im Verhältnis zu dem Wasserwert der Hülle selbst. Indessen läßt sich die spezifische Wärme bei konstantem Volumen auf indirektem Wege bestimmen. Zunächst ist einleuchtend, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen immer kleiner sein muß, als bei konstantem Druck. Denn bei der Erwärmung unter konstantem Druck ist infolge der Volumvergrößerung und der dadurch bedingten Zurückschiebung eines äußeren Druckes eine nach außen zu leistende Arbeit erforderlich, welche bei der Erwärmung unter konstantem Volumen fortfällt.

1) Berechnung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen mit Hilfe des mechanischen Äquivalents der Wärme

Ist die Wärmemenge, welche zur äußeren Arbeitsleistung notwendig ist, wenn 1 g eines Gases bei konstantem Druck um 1° erwärmt wird, gleich Q, so ist die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_v dieser Wärmemenge gleich[1], also

$$c_p - c_v = Q \quad .$$

Ist v_0 das Volumen des Gases bei 0°, α der Ausdehnungskoeffizient, so ist $v_0 \alpha$ die Volumvergrößerung, die das Gas bei der Temperaturerhöhung um 1° erfährt. Die hierbei geleistete äußere Arbeit ist

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha = R \quad , \tag{2}$$

wenn p_0 der Druck des Gases pro Flächeneinheit bezeichnet. Die zu dieser Arbeitsleistung verbrauchte Wärmemenge Q ist daher

$$Q = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A \quad ,$$

wenn A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet. Man hat deshalb

$$c_p - c_v = p_0 \, v_0 \, \alpha \, A = R \, A \tag{3}$$

und hieraus läßt sich c_v berechnen.

Im absoluten Maßsystem ist[2]

$$\frac{1}{A} = 423{,}2 \times 10^5 \,\mathrm{g\ cm^2\ sec^{-2}} \quad ,$$

wenn als Wärmeeinheit der hundertste Teil derjenigen Wärme gewählt wird, die nötig ist, um 1 g Wasser von Null auf 100° zu erwärmen.

---

[1] Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die etwaige innere Arbeit, die bei der Erwärmung des Gases zu leisten ist, für c_p und c_v gleich ist. — [2] Siehe p. 170, wo $1/A = J$ angegeben ist.

Digitized by Google

Geht man von dem Druck einer Atmosphäre aus, so ist in absolutem Maße[1]

$$p_0 = 1013{,}2 \times 10^3 \mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-1} \sec^{-2} \quad .$$

Legt man ferner die Luft der Berechnung zugrunde, so ist das Volumen

$$v_0 = 773{,}1 \mathrm{ccm}$$

gleich dem Volumen, welches 1 g Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 0^0 einnimmt.

Mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0{,}00367$ wird daher

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A = 0{,}06795$$

und damit[2]

(3a) $$c_v = c_p - 0{,}06795 \quad .$$

Der von REGNAULT angegebene Wert 0,2375 von c_p für Luft bezieht sich auf Wasser von etwa 15^0 als Einheit. Bei der Bestimmung des Wertes von A ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen Null und 100^0 als Einheit vorausgesetzt; mit dieser Einheit[3] wird die spezifische Wärme des Wassers bei 15^0 gleich 0,9901. Berücksichtigt man dies, so erhält man statt 0,2375 den Wert

$$c_p = 0{,}2375 \cdot 0{,}9894 = 0{,}2250$$

und damit $c_v = 0{,}1670$.

Wendet man die Gleichung (3) nicht auf Luft, sondern auf ein anderes Gas an, so ändert sich auf der rechten Seite der Gleichung nur α und v_0, und sieht man von den kleinen Differenzen ab, die die Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Gase zeigen, so ändert sich nur v_0. Bezeichnet man das Volumen eines Gases (1 g des Gases unter dem Druck einer Atmosphäre bei 0^0) mit v_0', so ist

$$v_0' = \frac{v_0}{d'} \quad ;$$

wenn d' die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Luft als Einheit, darstellt.

Man hat daher allgemein

$$c_p - c_v = \frac{0{,}06795}{d'} \quad ,$$

oder

(4) $$(c_p - c_v)\, d' = 0{,}06795$$

d. h. die Differenz der spezifischen Wärmen, multipliziert mit der Dichtigkeit, ist für alle Gase gleich. Das gleiche Resultat ergibt sich unmittelbar in folgender Weise. Das Produkt aus spezifischer Wärme und Dichtigkeit stellt die spezifische Wärme für gleiche Volumina der Gase dar. Die Differenz $(c_p - c_v)\, d'$ stellt deshalb die Wärme dar, die bei der Ausdehnung gleicher Gasvolumina um 1^0 zur äußeren Arbeitsleistung verbraucht wird. Daß diese Arbeitsleistung von der Natur der Gase unabhängig ist, ist selbstverständlich, sobald die Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Gase, wie es oben geschehen ist, gleich gesetzt werden.

---

[1] Der Druck einer Atmosphäre (760 mm Quecksilbersäule von 0^0) ist mit dem Werte g der Beschleunigung veränderlich; der oben angegebene Wert gilt für 45^0 geogr. Breite am Meeresspiegel. — [2] Es ist vielleicht nicht überflüssig, die entsprechende Rechnung in konventionellem Maße durchzuführen; das Endresultat bleibt dasselbe. Es ist $1/A = 431{,}4$ Kilogrammmeter; $p = 10332$ kg per Quadratmeter; $v_0 = 0{,}7731$ cbm; $\alpha = 0{,}00367$. Mit diesen Werten wird gleichfalls $p_0\, v_0\, \alpha\, A = 0{,}06795$. — [3] Siehe p. 177.

Digitized by Google

Da das Molekulargewicht m eines Gases gleich

$$m = d' \times 28{,}88$$

ist, so wird

$$(c_p - c_v)\, m = 0{,}06795 \times 28{,}88 = 1{,}962 \quad .$$

Die Differenz der spezifischen Wärmen, multipliziert mit dem Molekulargewicht des Gases, ist für alle Gase gleich groß und ungefähr gleich 2 Grammkalorien.

2) Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der beiden spezifischen Wärmen durch Ermittelung der Schallgeschwindigkeit.

Eine zweite indirekte Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist durch die Ermittelung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen möglich.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einem Gase ist durch die Formel

$$\omega = \sqrt{\frac{p}{\delta}} \cdot \sqrt{\varkappa}$$

gegeben; es bedeutet hier p den Druck, δ die Dichtigkeit des Gases[1], $\varkappa$ das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen; es ist daher

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} \quad .$$

Aus der obigen Gleichung erhält man

$$\varkappa = \frac{\omega^2 \cdot \delta}{p} \quad . \tag{5}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung den Wert von $\varkappa$ für Luft bei 0^0 und bei dem Druck von 1 Atmosphäre, so ergibt sich zunächst eine Schwierigkeit, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft nach den verschiedenen Beobachtern nicht unbedeutende Differenzen zeigt. Nimmt man den Mittelwert des von SCHRÖDER VAN DER KOLK aus den Beobachtungen von MOLL und VAN BEEK berechneten Wertes $\omega = 332{,}77$ m und des von REGNAULT erhaltenen Wertes $\omega = 330{,}71$ m, so findet man

$$\omega = 33174 \,\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1} \quad .$$

Ferner ist in absoluten Einheiten

$$p = 1013{,}2 \times 10^3 \,\mathrm{g\,cm^{-1}\,sec^{-2}}$$
$$\delta = 0{,}0012932 \,\mathrm{g\,cm^{-3}} \quad .$$

Hiermit wird nach Gleichung (5)

$$\varkappa = 1{,}4047$$

und daher

$$c_v = \frac{c_p}{\varkappa} = \frac{0{,}2350}{1{,}4047} = 0{,}1673 \quad ,$$

welcher mit dem früher abgeleiteten Werte 0,1670 nahe übereinstimmt.

Durch die KUNDTsche Methode[2] der Staubfiguren läßt sich sehr leicht das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit für zwei Gase bestimmen. Bezeichnet man

---

[1] Da δ in dem gleichen Maße wächst, wie p, so ist für ein Gas der Quotient p/δ bei konstanter Temperatur eine konstante Größe; die Schallgeschwindigkeit ist also unabhängig vom Druck. — [2] A. KUNDT, POGG. Ann. **127.** 487. 1865; **135.** 347. 1868.

Digitized by Google

für zwei Gase die einzelnen Größen durch die Indizes 1 und 2, so erhält man aus Gleichung (5)

$$\varkappa_2 : \varkappa_1 = \omega_2^2 \delta_2 : \omega_1^2 \delta_1 \quad ,$$

und daher:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 \frac{\delta_2}{\delta_1} \quad . \tag{6}$$

Kennt man daher für ein Gas den Wert von $\varkappa_1$, so liefert die Methode von KUNDT durch die Bestimmung der Größe ω_2/ω_1, die sie unmittelbar abzuleiten gestattet, die Größe $\varkappa_2$, sobald δ_2/δ_1 bekannt ist. In dieser Weise ist von KUNDT und WARBURG[1] das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Quecksilberdampf bestimmt; es wurde gefunden[2]

$$\varkappa = 1{,}6666 \quad .$$

---

[1] A. KUNDT u. E. WARBURG, POGG. Ann. **157.** 353. 1876. Sobald $\varkappa = c_p/c_v$ bekannt ist, läßt sich in folgender Weise die spezifische Wärme selbst ableiten. Nach Gleichung (4) ist

$$(c_p - c_v)\, d' = a \quad ,$$

wenn a eine Konstante und d' die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Luft als Einheit bedeutet. Daraus folgt

$$c_v = \frac{a}{d'(\varkappa - 1)} \quad .$$

Die so bestimmte spezifische Wärme c_v bezieht sich auf die Gewichtseinheit des Gases. Führt man die Bezeichnung

$$c_v' = c_v \cdot d'$$

ein, so erhält man in c_v' die spezifische Wärme, bezogen auf dasjenige Volumen, welches das Volumen der Gewichtseinheit Luft darstellt; es ist aber

$$c_v' = \frac{a}{\varkappa - 1} \quad .$$

Setzt man nun für Luft

$$c_p = 0{,}2375 \quad ; \qquad c_v = 0{,}1690 \quad ,$$

so wird

$$c_p - c_v = 0{,}0685 = a \quad .$$

Für Quecksilberdampf wird hiermit

$$c_v' = \frac{0{,}0685}{0{,}6666} = 0{,}1027 \quad ,$$

und dies ist der Wert, der p. 368 l. c. von KUNDT und WARBURG angegeben ist. Da beim Quecksilberdampf

$$d' = \frac{200}{28{,}88} = 6{,}925$$

ist, so wird

$$c_v = \frac{0{,}1027}{6{,}925} = 0{,}0148$$

und damit

$$c_p = 0{,}0247 \quad .$$

Setzt man dagegen entsprechend der Gleichung (4)

$$a = 0{,}06795 \quad ,$$

so wird für Quecksilberdampf

$$c_v' = 0{,}1019 \quad ; \qquad c_v = 0{,}0147 \quad ; \qquad c_p = 0{,}0245 \quad .$$

[2] Infolge einer Korrektion, auf welche STRECKER (WIED. Ann. **13.** 28. 1881) aufmerksam gemacht hat, ist der von KUNDT und WARBURG ermittelte Wert um etwa 0,5% zu vergrößern; man erhält damit $\varkappa = 1{,}675$.

Digitized by Google

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Schallgeschwindigkeit in der Luft wurde durch H. KAYSER[1] angestellt und zwar nach der KUNDTschen Methode. Die Schallgeschwindigkeit bei 0° ist

$$\omega = \frac{N \cdot \lambda}{\sqrt{1 + \alpha \cdot t}} \quad ,$$

wenn N die Schwingungszahl des Tones, dessen Wellenlänge bei t^0 λ ist, darstellt und α den Ausdehnungskoeffizienten der Luft bezeichnet. KAYSER benutzte hohe Töne, also große Schwingungszahlen, fand aber trotzdem, daß selbst Röhren von 82 mm Durchmesser noch einen Einfluß der Röhrenweite zeigten. Durch die Kombination seiner mit verschieden weiten Röhren ausgeführten Versuche konnte KAYSER den Einfluß der Röhrenweite eliminieren; er fand so für Luft bei 0° 33250 cm, während der direkt beobachtete Wert der weitesten Röhre 33164,6 cm geliefert hatte. Mit dem Werte 33250 cm wird $\varkappa = 1,4106$.

WÜLLNER[2] hat nach der KUNDTschen Methode der Staubfiguren das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase für verschiedene Temperaturen und zwar für Null und 100° bestimmt. Er fand für die Schallgeschwindigkeit in der Luft 33189,8 cm bei 0°. Da aber die Röhrenweite nur etwa 30 mm betrug, ist nach den Versuchen von KAYSER dieser Wert wahrscheinlich etwas zu klein. Die Gleichung (5) liefert aus der Schallgeschwindigkeit das Verhältnis $\varkappa_0$ der beiden spezifischen Wärmen bei 0°. In entsprechender Weise findet man durch die Beobachtung bei 100° die Größe $\varkappa_{100}$. STRECKER[3] hat bemerkt, daß die beobachteten Werte WÜLLNERS, welche sich auf 100° beziehen, einer kleinen Korrektion bedürfen, weil WÜLLNER die Wellen, welche sich bei 100° gebildet hatten, nach der Abkühlung des Rohres bei der Zimmertemperatur gemessen hatte. Da sich das Glas infolge der Abkühlung zusammenzieht, sind die direkt von WÜLLNER beobachteten Wellenlängen zu klein; dieselben müssen mit 1,0008 multipliziert werden, um die wahre Wellenlänge bei 100° zu erhalten; daraus folgt ferner, daß $\varkappa_{100}$ um 0,16 % von WÜLLNER zu klein angegeben ist.[4] Die Beobachtungen von WÜLLNER beziehen sich auf Luft, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul, Ammoniak und Äthylen.

STRECKER[5] hat gleichfalls nach der Methode der KUNDTschen Staubfiguren das Verhältnis der spezifischen Wärmen für einige Substanzen bestimmt; es wurde die Wellenlänge eines und desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase gemessen, wie es auch von KUNDT und WARBURG beim Quecksilberdampf geschehen war. STRECKER untersuchte Chlor, Brom, Jod und einige Verbindungen dieser Substanzen.

Die Frage, in welcher Weise die Schallgeschwindigkeit in Röhren von deren Durchmesser und von der Tonhöhe abhängt, wurde von J. WEBSTER LOW[6] nach einer Methode zu beantworten gesucht, welche von G. QUINCKE herrührt. LOW beobachtete bei einer QUINCKEschen Interferenzröhre die Maxima der Tonstärke, wenn die Röhrenlänge um eine oder mehrere halbe Wellenlängen verkürzt wurde. Es ergab sich das bekannte Resultat, daß die Schallgeschwindigkeit in engeren Glasröhren kleiner ist als in freier Luft und daß dieselbe mit dem Röhrendurchmesser und mit der Tonhöhe wächst. Die Vergrößerung, die die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren erleidet, war umgekehrt proportional dem Röhrendurchmesser und der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl. LOW konnte durch die Kombination seiner Beobachtungen die Schallgeschwindigkeit in freier Luft ableiten und fand hierfür den Wert 33088 cm bei 0°; dieser Wert

[1] H. KAYSER, WIED. Ann. **2**. 218. 1877. — [2] A. WÜLLNER, WIED. Ann. **4**. 321. 1878. — [3] K. STRECKER, ibid. **13**. 28. 1881. — [4] A. WÜLLNER, Experimentalphys. **3**. 523. 1885. — [5] K. STRECKER, l. c. und WIED. Ann. **17**. 85. 1882. — [6] J. WEBSTER LOW, WIED. Ann. **52**. 641. 1894.

Digitized by Google

ist um 162 cm kleiner als der von KAYSER abgeleitete. Da das Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärme dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit proportional ist, so ist der von LOW abgeleitete Wert von $\varkappa$ kleiner als das Resultat von KAYSER; mit der Zahl 33088 cm für die Schallgeschwindigkeit wird für Luft das Verhältnis $\varkappa = 1{,}3947$.

3) Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen aus der adiabatischen Zustandsänderung.

Eine dritte Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen und damit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ergibt sich aus der adiabatischen Zustandsänderung eines Gases. Aus der Gleichung

$$dQ = c_v \cdot d\Theta + A p\, dv \quad ,$$

in welcher dQ die zugeführte Wärmemenge, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, $d\Theta$ die Temperaturerhöhung, A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, p der Druck, dv die Volumänderung bezeichnet, folgt, wenn man

$$p v = p_0 v_0 \alpha \cdot \Theta = R \Theta$$

einsetzt, wo Θ die absolute Temperatur bezeichnet,

$$dQ = c_v \cdot d\Theta + \frac{A R \Theta}{v} dv \quad .$$

Diese Gleichung, welche allgemein den Zusammenhang zwischen der zugeführten Wärmemenge einerseits und der Temperatur- und Volumänderung andererseits darstellt, gibt unmittelbar die Beziehung der adiabatischen Zustandsänderung, bei welcher weder Wärme zu- noch abgeführt wird, wenn man dQ gleich Null setzt. Man erhält dann

$$- c_v \cdot \frac{d\Theta}{\Theta} = A \cdot R \cdot \frac{dv}{v} \quad .$$

Setzt man voraus, daß die Werte Θ_0, p_0, v_0 zusammengehören und ebenso die Werte Θ_1, p_1, v_1, so liefert die Integration

$$\log \frac{\Theta_0}{\Theta_1} = \frac{A \cdot R}{c_v} \log \frac{v_1}{v_0} \quad .$$

Mit Berücksichtigung der Gleichung

$$c_p - c_v = A \cdot R \quad ,$$

aus der

$$\frac{A \cdot R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \varkappa - 1$$

folgt, hat man

$$\log \frac{\Theta_0}{\Theta_1} = (\varkappa - 1) \log \frac{v_1}{v_0}$$

oder

$$\frac{\Theta_0}{\Theta_1} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{\varkappa - 1} . \tag{7}$$

Aus der Gleichung

$$p_0 v_0 = R \Theta_0 ; \qquad p_1 v_1 = R \Theta_1$$


Digitized by Google

findet man leicht

(7a)
$$\left(\frac{\Theta_0}{\Theta_1}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\varkappa - 1}$$

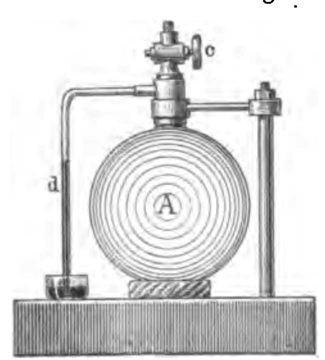
und

(7b)
$$\frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{\varkappa} .$$

Die Gleichungen (7) bis (7b) geben die Beziehungen an, welche zwischen Temperatur, Druck und Volumen bestehen, wenn das Gas ohne Wärmezufuhr oder Abfuhr zusammengedrückt wird oder sich ausdehnt.

Da in die obigen Gleichungen $\varkappa$, das Verhältnis der spezifischen Wärmen, eingeht, so kann die adiabatische Zustandsänderung eines Gases dazu dienen, $\varkappa$ zu bestimmen. In dieser Art ist zuerst ein Versuch von CLEMENT und DESORMES[1] ausgeführt, später von WELTER, MASSON, WEISSBACH und HIRN und in neuerer Zeit von RÖNTGEN sowie von LUMMER und PRINGSHEIM.

Der Apparat, dessen sich CLEMENT und DESORMES bedienten, bestand aus einem Ballon A von etwa 20 Liter Inhalt, der an seinem oberen Ende einen Hahn c mit weiter Öffnung und seitlich ein Manometer d besaß. Der Ballon A wird vor dem Versuche mit einer Luftpumpe verbunden, um eine Druckverminderung zu erzeugen; diese wird durch das Manometer d angezeigt. Der Ballon wird dann einige Zeit einer möglichst konstanten Zimmertemperatur ausgesetzt und darauf der Hahn c geöffnet. Durch den Hahn dringt Luft so lange in den Apparat ein, bis der Druck im Innern des Apparates gleich dem äußeren Luftdruck geworden ist. Da der Hahn eine weite Durchbohrung besitzt, dauert dies weniger als 1 sec. Der Hahn c wird dann geschlossen, der Druck der Luft im Innern des Ballons nimmt langsam ab und infolgedessen steigt die Flüssigkeit in dem Manometer bis zu einer Höhe h_1, die kleiner ist als die Höhe h, die das Manometer vor der Hahnöffnung zeigte. Die Druckverminderung nach erfolgtem Hahnschluss beruht darauf, daß infolge des Eindringens der äußeren Luft die in dem Ballon befindliche Luft komprimiert und dadurch erwärmt wird. Nach dem Hahnschluß kühlt sich die Luft wieder auf die Temperatur der Umgebung ab, infolgedessen nimmt der Druck ab und die Flüssigkeit im Manometer steigt so lange, bis die Temperaturgleichheit eingetreten ist.



Figur 46.

Setzt man voraus, daß während der Zeit, in welcher der Hahn offen ist, die Luft in dem Ballon keine Wärme nach außen abgibt, so läßt sich durch den eben beschriebenen Versuch mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa}$$

die Größe $\varkappa$ bestimmen.

Der Barometerstand sei b, dann ist der Anfangsdruck p_0 der Luft gleich $(b - h)$; der Enddruck p_1, auf den es hier ankommt, ist im Moment des Hahnschlusses erreicht und daher gleich b. Man hat deshalb

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{b - h}{b} .$$

[1] F. CLEMENT u. CH. B. DESORMES, Journ. de Phys. **89.** 333. 1819.

Digitized by Google

Um das Volumverhältnis v_1/v_2 zu finden, werde vorausgesetzt, daß v_0 das Volumen des Ballons sei. Das Anfangsvolumen ist dann v_0. Das Endvolumen v_1 ist jenes, welches die ursprünglich im Ballon vorhandene Luft im Moment des Hahnschlusses angenommen hat. Dieses Volumen ist gleich der Differenz $v_0 - v_2 = v_1$, wenn v_2 das Volumen der durch den Hahn eingetretenen Luft bezeichnet. Da der Druck der Luft zu Anfang des Versuches $(b - h)$, zu Ende des Versuches, wenn die Temperatur im Ballon die frühere geworden ist, $(b - h_1)$ ist, so hat die eintretende Luft den Druck um

$$(b - h_1) - (b - h) = h - h_1$$

vermehrt. Diesen Druck $(h - h_1)$ würde die eingetretene Luft haben, wenn sie durch den ganzen Ballon vom Volumen v_0 verbreitet wäre. Die eingetretene Luft stand aber bei der betrachteten Druckvermehrung $(h - h_1)$ unter dem Drucke $(b - h_1)$, und deshalb ist das Volumen v_2 nach dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz

$$v_2 (b - h_1) = v_0 (h - h_1) \quad ,$$

oder

$$v_2 = v \cdot \frac{h - h_1}{b - h_1} \quad .$$

Dies liefert

$$v_1 = v_0 - v_2 = v_0 \left(1 - \frac{h - h_1}{b - h_1}\right)$$

oder

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{b - h}{b - h_1} \quad .$$

Setzt man diesen Wert in die obige Gleichung ein, so hat man

$$\frac{b - h}{b} = \left(\frac{b - h}{b - h_1}\right)^{\varkappa}$$

oder

$$\varkappa = \frac{\log b - \log (b - h)}{\log (b - h_1) - \log (b - h)} \quad .$$

Bei einem Versuche mit Luft fanden CLEMENT und DESORMES $b = 760$ mm; $h = 13{,}71$; $h_1 = 3{,}61$ und hiermit $\varkappa = 1{,}359$. Dieser Wert von $\varkappa$ ist beträchtlich kleiner, als die oben angegebenen Werte für Luft.

Wie schon erwähnt, setzt die dargelegte Methode voraus, daß bis zum Schluß des Hahnes c das im Innern des Ballons befindliche Gas keine Wärme von außen aufgenommen oder nach außen abgegeben habe. Diese Voraussetzung wird in Wirklichkeit nicht erfüllt sein, da sofort nach beginnender Kompression der im Ballon befindlichen Luft auch eine Temperatursteigerung eintritt und damit eine wenn auch nur geringe, thermische Ausgleichung mit der äußeren Umgebung. Infolgedessen wird eine größere Quantität Luft in den Ballon einströmen, als ohne diesen Vorgang geschehen würde; der Wert von $(b - h_1)$ wird zu groß und deshalb $\varkappa$ zu klein. Ist umgekehrt die Luft vor dem Versuche im Ballon komprimiert und beträgt der Druck derselben $(b + h)$, so wird nach einer kurzen Hahnöffnung, nachdem der Ballon die Temperatur der Umgebung wieder angenommen hat, der Druck $(b + h_1)$ betragen. Die Größe $\varkappa$ findet sich dann aus der Gleichung

$$\varkappa = \frac{\log (b + h) - \log b}{\log (b + h) - \log (b + h_1)} \quad . \tag{8}$$

Durch die Ausdehnung der im Ballon befindlichen Luft hat sich dieselbe abgekühlt; nimmt die Luft, während der Hahn noch offen ist, Wärme von außen

Digitized by Google

auf, so wird zu viel Luft den Ballon verlassen und infolgedessen wird der schließliche Druck $(b + h_1)$ zu klein und deshalb $\varkappa$ gleichfalls zu klein werden. In jedem Falle wird daher durch einen thermischen Ausgleich mit der Umgebung die Größe $\varkappa$ zu klein gefunden. Je kürzer die Zeitdauer der Hahnöffnung ist, um so geringer ist der thermische Ausgleich, um so kleiner daher auch der gedachte Fehler. Indessen tritt bei sehr kurzer Dauer (entsprechend der kürzeren Dauer muß die Hahnöffnung größer sein) wie CAZIN[1] gezeigt hat, ein anderer Übelstand auf. Das Gas, welches aus dem Ballon hinausstürzt, geht um so mehr über die Gleichgewichtslage des Druckes hinaus, je größer seine Geschwindigkeit ist. Es wird also, wenn in dem Ballon ursprünglich ein Überdruck vorhanden war, zuerst ein Unterdruck entstehen, dann geht die Luft zurück und es folgen sich mehrere Oszillationen mit schnell abnehmender Amplitude sehr schnell aufeinander. Schließt man daher den Hahn nach sehr kurzer Dauer der Öffnung, so kann man je nach der Phase, in welcher sich die Oszillation im Moment des Hahnschlusses befindet, einen zu großen oder einen zu kleinen Druck am Schlusse des Versuches erhalten. CAZIN zeigte in der Tat, daß, wenn man die Dauer, während welcher der Hahn offen ist, von sehr kleinen Werten beginnend allmählich wachsen läßt, man schwankende Werte erhält, welche sich einem bestimmten Grenzwerte nähern, und welche dann bei noch größerer Zeitdauer allmählich abnehmen infolge des oben besprochenen Wärmeausgleiches. Der erwähnte Grenzwert wird der Wahrheit am nächsten kommen; für Luft erhielt CAZIN $\varkappa = 1{,}41$. Auf die Werte, welche CAZIN für andere Gase erhielt, werden wir später zurückkommen.

In neuerer Zeit hat RÖNTGEN[2] die Versuche wiederholt; derselbe wandte einen viel größeren Ballon (von etwa 70 Liter Inhalt) als CLEMENT und DESORMES an und erreichte dadurch eine Verminderung des Einflusses, der durch den Wärmeaustausch herbeigeführt wird; ferner benutzte er ein Verfahren, welches genauer die Druckänderung bestimmte (statt eines Flüssigkeitsmanometers wurde ein dünnes Metallblech, dessen Durchbiegung gemessen wurde, verwendet); endlich brachte RÖNTGEN eine Korrektion für die während der Hahnöffnung stattfindende thermische Ausgleichung an. Für diese Korrektion benutzte RÖNTGEN ein von F. KOHLRAUSCH[3] in Anwendung gebrachtes Verfahren, welches darin besteht, daß man vom Moment des Hahnschlusses an die allmähliche Zunahme des Druckes (im Ballon war ursprünglich die Luft komprimiert) beobachtet und so den Druck als Funktion der Zeit bestimmt. Hieraus läßt sich dann, wie KOHLRAUSCH gezeigt hat, der Einfluß der thermischen Ausgleichung ableiten. Diese Korrektion ist indes bei dem großen Volumen der von RÖNTGEN benutzten Ballons nur gering; bei der Luft betrug dieselbe etwa 0,0015, bei der Kohlensäure 0,001 des Wertes $\varkappa$. Außer diesen beiden Gasen untersuchte RÖNTGEN auch den Wasserstoff; bei diesem ließ sich der Druck als Funktion der Zeit nicht hinreichend genau bestimmen, weil die Druckausgleichung nach erfolgtem Hahnschluß zu schnell erfolgte. Deshalb war auch eine Korrektionsberechnung für die thermische Ausgleichung nicht ausführbar; man darf daraus aber nicht schließen, daß die Größe dieser Korrektion minimal sei; es ist im Gegenteil anzunehmen, daß bei der relativ guten Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffes (dasselbe leitet etwa siebenmal besser, als Luft) die Korrektion beträchtlich größer sein müßte als für Luft. Der nicht korrigierte Wert von $\varkappa$ für Wasserstoff, wie ihn RÖNTGEN gefunden hat, wird deshalb zu klein sein. Für Luft erhielt RÖNTGEN von zehn Versuchen, die nur geringe Differenzen zeigen, $\varkappa = 1{,}4053$; der Minimalwert war 1,4036, der Maximalwert 1,4073.

---

[1] A. CAZIN, Ann. Chim. Phys. (3. Ser.) **66**. 206. 1862. — [2] W. C. RÖNTGEN, POGG. Ann. **148**. 580. 1873. In dieser Arbeit werden auch die früheren Versuche anderer Forscher kritisch besprochen. — [3] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **136**. 618.

Digitized by Google

An dieser Stelle ist ferner eine Methode zu erwähnen, welche von ASSMANN[1] herrührt, und von P. A. MÜLLER[2] weiter ausgebildet und zu einer größeren Untersuchung benutzt wurde. Denkt man sich eine U-förmig gebogene, beiderseits offene Glasröhre teilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so wird die Flüssigkeit in Schwingungen geraten, wenn die Röhre aus ihrer Ruhelage entfernt wird. Die Schwingungsdauer, die sich nach Zurückführung in die Ruhelage beobachten läßt, hängt von verschiedenen Umständen ab. Wenn man dann die offenen Enden der Röhre durch Kugeln absperrt und die Flüssigkeit ebenso wie früher aus ihrer Ruhelage bringt, so wird jetzt die Schwingungsdauer der Flüssigkeit eine andere sein, weil das in den Kugeln enthaltene Gas durch die Schwingungen der Säule komprimiert und dilatiert wird und hierdurch den Bewegungen der Flüssigkeitssäule entgegenwirkt. Es läßt sich dieser Vorgang berechnen und aus den beiden Schwingungsdauern sowie einigen anderen Größen das Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärmen berechnen. Die Bestimmung der Schwingungsdauern muß sehr genau ausgeführt werden; sie geschah durch MÜLLER mit Hilfe eines elektrischen Registrierapparates, sodaß die Tausendstel einer Sekunde noch genau waren. Die Versuche erstrecken sich auf 21 Substanzen, für Luft wurde $\varkappa = 1{,}4062$ erhalten.

In neuester Zeit haben LUMMER und PRINGSHEIM[3] die adiabatische Ausdehnung eines Gases nach einer neuen Beobachtungsweise verwertet, um das Verhältnis der spezifischen Wärmen zu bestimmen. Ist Anfangsdruck und Anfangstemperatur (absolute) eines Gases P_0 und Θ_0, und dehnt sich das Gas adiabatisch aus, sodaß Enddruck und Endtemperatur p_1 und Θ_1 wird, so besteht die Beziehung (7a)

$$\left(\frac{\Theta_0}{\Theta_1}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\varkappa - 1}.$$

Daher

$$\varkappa = \frac{\log \frac{p_0}{p_1}}{\log \frac{p_0}{p_1} - \log \frac{\Theta_0}{\Theta_1}}.$$

LUMMER und PRINGSHEIM wandten einen kupfernen Ballon von 90 Liter Inhalt an, der in einem Wasserbade von möglichst konstanter Temperatur gehalten wurde. Der Ballon wurde mit dem zu untersuchenden Gase bis zum Drucke p_0 gefüllt, und die Temperatur des Wasserbades Θ_0 abgelesen. Der Druck p_0 war größer als der Barometerdruck und wurde an einem Schwefelsäuremanometer bestimmt. Dann wurde der Hahn des Ballons geöffnet, der Druck sank bis zum Barometerstand p_1 und es kam darauf an, die Temperatur Θ_1, welche das Gas bei dieser Ausdehnung annahm, genau zu ermitteln. In dieser direkt bewirkten exakten Temperaturmessung beruht das Neue der Methode. Die Forscher wandten dazu einen dünnen Platinstreifen, wie er zu Bolometern dient, an, der in der Mitte des Ballons aufgehängt war; die Dicke dieses Platinstreifens betrug nur 0,0006 mm. Die Temperaturmessung geschah auf elektrischem Wege, indem man in einer WHEATSTONEschen Brückenanordnung die Widerstandsänderung maß, welche der Platinstreifen bei der Abkühlung zeigte. An der so ausgeführten Temperaturmessung mußte eine kleine Korrektion für die Strahlung angebracht werden, die zwischen dem Platinstreifen und der äußeren Kupferwand stattfand. Diese Korrektion wurde dadurch experimentell ermittelt, daß man einmal Versuche mit blankem und dann berußtem Platinstreifen ausführte.

---

[1] C. ASSMANN, POGG. Ann. **85**. 1. 1852. — [2] P. A. MÜLLER, WIED. Ann. **18**. 94. 1883. — [3] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Separatabzug. Auszug aus einer später vollständig zu publizierenden Arbeit, vorgetragen in der Brit. Assoc. Sept. 1894 (WIED. Ann. **64**. 555. 1898).

Digitized by Google

Die Versuche bezogen sich auf Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserstoff und ergaben:

	Luft	Sauerstoff	Kohlensäure	Wasserstoff
Verhältnis der spezifischen Wärmen	1,4015	1,3662	1,2961	1,4084

Die Korrektion für die Strahlung, welche diese Werte erfahren haben, ist nur klein; ohne diese Korrektion würden die vier oben angegebenen Zahlen für $\varkappa$ um 0,0021 kleiner sein. Der große Wert 1,4084, der für Wasserstoff erhalten wurde, beweist nach Ansicht der Verfasser die Überlegenheit ihrer Methode.

Diese Überlegenheit beruht im wesentlichen darauf, daß die Wärmeleitung hier einen viel geringeren Einfluß ausübt, als bei den früheren Versuchen. Denn bei diesen wirkte die gesamte Wärme, die dem Gase von den Wänden des Gefäßes zugeführt wird, als Fehlerquelle, während bei den Versuchen von LUMMER und PRINGSHEIM nur ein kleiner Teil dieser Wärme in Betracht kommt, da nur jene Wärmemenge von Belang ist, welche von den Gefäßwänden durch das Gas hindurch zu dem in der Mitte des Ballons sich befindenden Bolometerstreifen gelangt. Da die Temperaturmessung unmittelbar nach vollendetem Ausfluß des Gases gemacht werden konnte, so ist dieser Einfluß verschwindend; ein Beweis hierfür ist in dem Umstande gelegen, daß die Variation der Ausflußzeit — bei Luft zwischen 2 und 8 Sekunden — keinen Einfluß auf die Temperaturbestimmung zeigte.

In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht über das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen gegeben; die Buchstaben bedeuten die Beobachter: K. = H. KAYSER; M. = MASSON[1]; K. und Wg. = KUNDT und WARBURG; Rö. = RÖNTGEN; W. = WÜLLNER; Mü. = P. A. MÜLLER; Str. = STRECKER; L. und P. = LUMMER und PRINGSHEIM; R. = REGNAULT; Wied. = E. WIEDEMANN; W. L. = WEBSTER LOW. Die in der Tabelle angegebenen spezifischen Wärmen c_p bei konstantem Druck, bezogen auf Wasser = 1, sind von REGNAULT und E. WIEDEMANN beobachtet; die Werte von KUNDT und WARBURG sowie diejenigen von STRECKER sind aus $\varkappa$ berechnet, und zwar nach der Formel

$$c_p = \frac{a \cdot \varkappa}{d'(\varkappa - 1)} \quad ,$$

wo d' die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Luft gleich 1 bedeutet und a eine Konstante bedeutet (s. p. 217); a ist von STRECKER 0,0691, von KUNDT und WARBURG 0,0685 angenommen.

Vergleicht man in der folgenden Tabelle die Werte von $\varkappa$, welche für das Verhältnis der spezifischen Wärmen gefunden sind, so findet man, daß diese um so kleiner werden, je größer die Zahl der im Molekül vereinigten Atome ist. Dieses Resultat erhält eine erhöhte Bedeutung durch eine Entwickelung von CLAUSIUS[2], die sich auf das Verhältnis der Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle zu der ganzen in einem Gase vorhandenen Energie bezieht.

Der Druck, den ein Gas auf die Wandungen des Gefäßes ausübt, rührt von den Stößen her, die von den Molekülen gegen diese Wandungen ausgeführt werden. Die Energie der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls ist aber gleich der halben Masse des Moleküls, multipliziert mit dem Quadrate der Geschwindigkeit. Diese Größe steht in einem einfachen Zusammenhange mit dem Drucke; es ist nämlich

$$K = \tfrac{3}{2} p_0 v_0 \quad ,$$

wo K die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle bezeichnet, p_0 und v_0 den Druck bezw. das Volumen des Gases darstellt, beides mit dem Index Null, um anzudeuten, daß die Größen sich auf 0° beziehen sollen.

[1] Die Werte $\varkappa$ von MASSON sind von WÜLLNER (Experimentalphys. **3.** 522. 1885) umgerechnet, indem für Luft 1,405 gesetzt wurde. — [2] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **100.** 1353. 1857.

Digitized by Google

Tabelle für $\varkappa$.

Gas	Molekular-formel	Dichtigkeit, bezogen auf Luft = 1	Verhältnis der spez. Wärme $\varkappa$	Spezifische Wärme bei konstantem Druck, bezogen auf Wasser = 1 c_p	$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1)$
Luft	—	1	1,405 M.	0,2375 R.	0,607
			1,41 C.	—	(1,405)[1]
			1,405 Rö.	—	0,602
			1,4106 K.	—	(1,415)
			1,405 W. bei 0°		
			1,405 W. bei 100°		
			1,406 Mü.		
			1,4015 L. und P.		
			1,397 W. L.		
Quecksilberdampf	Hg	6,92	1,666 K. und Wg.	0,0246 K. und Wg.	1,000
Sauerstoff	O_2	1,1056	1,41 C.	0,2175 R.	0,607
			1,405 M.	—	(1,405)
			1,402 Mü.	—	0,594
			1,396 L. und P.	—	(1,396)
Stickstoff	N_2	0,9713	1,41 C.	0,2438 R.	0.607
			1,405 M.	—	(1,405)
Wasserstoff	H_2	0,0692	1,41 C.	3,4090 R.	0,607
			1,405 M.	—	(1,405)
			1,385 Rö.	—	0,612
			1,408 L. und P.	—	(1,408)
Chlor	Cl_2	2,450	1,323 Str.	0,1155 Str.	0,484
				0,1141 R.	
Brom	Br_2	5,525	1,292 Str.	0,0553 Str.	0,438
				0,0555 R.	
Jod	J_2	8,766	1,307 Str.	0,0336 Str.	0,460
Kohlenoxyd	CO	0,9673	1,41 C.	0,2450 R.	0,604
			1,413 M.	0,2426 Wied.	(1,403)
			1,403 W. bei 0°		
			1,397 W. bei 100°		
Stickoxyd	NO	1,0384	1,394 M.	0,2317 R.	0,591
Chlorwasserstoff	HCl	1,2596	1,392 M.	0,1852 R.	0,591
			1,394 Str.	0,1940 Str.	
			1,393 Mü.		
Bromwasserstoff	HBr	2,797	1,431 Str.	0,0820 Str.	0,646
			1,365 Mü.		
Jodwasserstoff	HJ	4,417	1,397 Str.	0,0550 Str.	0,595
Chlorjod	ClJ	5,608	1,317 Str.	0,0512 Str.	0,475
Bromjod	BrJ	7,145	1,33 Str.	0,039 Str.	0,495
Kohlensäure	CO_2	1,5201	1,291 C.	0,1870 bei 0° } R.	0,457
			1,277 M.	0,2145 bei 100° } R.	(1,305)
			1,305 Rö.	0,1952 bei 0° } Wied.	0,444
			1,311 W. bei 0°	0,2169 bei 100° } Wied.	(1,296)
			1,284 W. bei 100°		
			1,265 Mü.		
			1,296 L. und P.		
			1,291 W. L.		

[1] Die eingeklammerten Zahlen in der letzten Vertikalreihe geben die Werte von $\varkappa$, die der Berechnung von K/H zugrunde gelegt sind.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Gas	Molekularformel	Dichtigkeit, bezogen auf Luft = 1	Verhältnis der spez. Wärmen $\varkappa$	Spezifische Wärme bei konstantem Druck, bezogen auf Wasser = 1 c_p	$\frac{K}{H}=\frac{3}{2}(\varkappa-1)$
Stickoxydul . . .	N_2O	1,5241	1,285 C. 1,270 M. 1,311 W. bei 0° 1,274 W. bei 100°	0,2262 R. 0,1983 bei 0° } WIED. 0,2212 bei 100° } WIED.	0,466 (1,311)
Schweflige Säure .	SO_2	2,2118	1,262 C. 1,248 M.	0,1544 R.	0,372
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1747	1,258 M. 1,276 MÜ.	0,2432 R.	0,387
Ammoniak . . .	NH_3	0,5894	1,328 C. 1,304 M. 1,317 W. bei 0° 1,279 W. bei 100° 1,262 MÜ. bei 20°	0,5084 R. 0,5009 bei 0° } WIED. 0,5317 bei 100° } WIED.	0,470 (1,317)
Grubengas . . .	CH_4	0,5527	1,319 M. 1,316 MÜ.	0,5929 R.	0,478
Äthylen	C_2H_4	0,9672	1,252 C. 1,260 M. 1,245 W. bei 0° 1,189 W. bei 100° 1,243 MÜ. bei 22°	0,4040 R. 0,3364 bei 0° } WIED. 0,4189 bei 100° } WIED.	0,367

Andererseits läßt sich aus der spezifischen Wärme der Gase bei konstantem Volumen die ganze in dem Gase vorhandene Energie der Bewegung berechnen. Wird das Gas bei konstantem Volumen erwärmt, so wird keine äußere Arbeit geleistet, und da auch die innere Arbeitsleistung als verschwindend betrachtet werden kann, sofern man voraussetzt, daß eine Überwindung von Kohäsionskräften nicht stattfindet, so wird die ganze zugeführte Wärme dazu dienen, die Energie der Bewegung, also den eigentlichen Wärmevorrat, zu vermehren. Bestimmt man daher die Wärmemenge, die notwendig ist, um die Gewichtseinheit eines Gases vom absoluten Nullpunkt (— 273°) bis zum Schmelzpunkt des Eises (0°) zu erwärmen, so hat man hierin die ganze in dem Gase vorhandene Wärmemenge bei 0°. Um diese Wärme in Arbeitseinheiten zu messen, hat man dieselbe mit dem Äquivalent $1/A$ zu multiplizieren.

Die ganze in dem Gase bei 0° vorhandene Energie der Bewegung ist daher

$$H = c_v \frac{273}{A} \quad ,$$

wenn c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bezeichnet. Nach Gleichung (3) besteht die Beziehung

$$c_p - c_v = AR = A p_0 v_0 \alpha = A \frac{p_0 v_0}{273} \quad .$$

Daher ist

$$H = \frac{c_v}{c_p - c_v} p_0 v_0$$

und deshalb

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) = \frac{3}{2}(\varkappa - 1) \quad . \tag{9}$$

Das Verhältnis der Energie der fortschreitenden Bewegung K zur ganzen Energie H hängt hiernach nur von dem Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärmen ab.

Digitized by Google

Setzt man in der obigen Gleichung $K = H$, so wird

$$\varkappa = \frac{5}{3} = 1,66\ldots$$

Dies ist der größte Wert, den $\varkappa$ annehmen kann, da der Definition nach niemals K größer als H ist. Wird $\varkappa = 1,66\ldots$, so ist $K = H$. Aus der Tabelle für $\varkappa$ ergibt sich, daß dies nur beim Quecksilberdampf zutrifft. Von sämtlichen in der Tabelle vorkommenden Gasen und Dämpfen ist der Quecksilberdampf der einzige, dessen Molekül nur aus einem Atom besteht. Da hier $K = H$ ist, muß man annehmen, daß das Quecksilberatom nur eine fortschreitende Bewegung besitzt, oder daß die Energie jeder anderen Bewegung, z. B. der rotierenden, gegenüber der fortschreitenden verschwindend klein ist. Anders verhält es sich bei den mehratomigen Molekülen. Sobald die Atome im Molekül nicht in relativer Ruhe zueinander sind, sobald also eine intramolekulare Bewegung vorhanden ist, wird H größer als K sein. Da die Beobachtungen für sämtliche mehratomige Gase für $\varkappa$ Werte geliefert haben, die kleiner als 1,66... sind, so folgt daraus, daß bei diesen Gasen eine intramolekulare Energie vorhanden ist. Da ferner $\varkappa$ mit wachsender Atomzahl im allgemeinen abnimmt, so folgt weiter, daß die Energie der fortschreitenden Bewegung gegenüber der ganzen Energie um so kleiner wird, je mehr Atome im Molekül vereinigt sind.

Es läßt sich leicht die intramolekulare Energie im Verhältnis zur Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls berechnen; dieses Verhältnis ist

$$\frac{H-K}{K} = \frac{2-3(\varkappa-1)}{3(\varkappa-1)}.$$

Besteht das Molekül aus n-Atomen, so würde die mittlere intramolekulare Energie eines Atoms, im Verhältnis zur Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls, gleich

$$\frac{H-K}{nK} = \frac{2-3(\varkappa-1)}{3n(\varkappa-1)}.$$

O. E. MEYER[1] hat durch theoretische Betrachtungen gezeigt, daß der zuletzt angegebene Quotient kleiner als 1 sein muß, oder daß die mittlere Energie eines Atoms im Molekül kleiner sein muß als die Energie der fortschreitenden Bewegung des ganzen Moleküls. In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele hierfür angegeben.

	Formel	n	$\varkappa$	$\frac{H}{K}$	$\frac{H-K}{K}$	$\frac{H-K}{nK}$
Luft	—	2	1,405	0,607	0,65	0,32
Wasserstoff	H_2	2	1,408	0,612	0,63	0,31
Kohlensäure	CO_2	3	1,305	0,457	0,97	0,32
Äthylen	C_2H_4	6	1,245	0,367	1,72	0,28

Ebenso wie in den vorstehenden Beispielen (vgl. die letzte Vertikalreihe) wird auch bei den sonstigen Gasen und Dämpfen der Satz von O. E. MEYER bestätigt; nur einige Chlorverbindungen machen eine Ausnahme, da bei diesen der fragliche Quotient größer als 1 ist. Indessen ist zu bemerken, daß die Größe $\varkappa$, welche der ganzen Rechnung zugrunde liegt, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

Die Gleichung (9) läßt noch eine bemerkenswerte Folgerung zu. Für einige Gase (z. B. Luft) ist $\varkappa$ unabhängig von der Temperatur, infolgedessen ist auch K/H nicht von der Temperatur abhängig; d. h. bei jeder Temperatur macht die

[1] O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. p. 92. 286.

Digitized by Google

lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung denselben Bruchteil der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft aus.

MAXWELL[1] und BOLTZMANN[2] haben den Versuch gemacht, den Wert $\varkappa$ für das Verhältnis der spezifischen Wärmen theoretisch aus bestimmten Annahmen über die Bewegung der in dem Molekül vorhandenen Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt abzuleiten. Das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Zusammenstellung angegeben.

	Werte von $\varkappa$ nach	
	MAXWELL	BOLTZMANN
für einatomige Gase .	$= 1{,}66$	$= 1{,}66$
für zweiatomige Gase	$\gtreqless 1{,}33$	$= 1{,}40$
für dreiatomige Gase.	$\gtreqless 1{,}22$	$= 1{,}40$ bis $1{,}33$

Eine Durchsicht der Tabelle für $\varkappa$ zeigt für die meisten zweiatomigen Gase, daß der BOLTZMANNsche Wert 1,40 nahe zutrifft; eine Ausnahme bilden Chlor, Brom und Jod, sowie Chlorjod und Bromjod, bei denen $\varkappa$ in runder Zahl 1,30 ist und daher der MAXWELLschen Berechnung entspricht. Bei den in der Tabelle aufgeführten dreiatomigen Gasen liegt der Wert von $\varkappa$ zwischen 1,31 und 1,25. Man sieht aus dieser ganzen Vergleichung, daß weder die theoretischen Ergebnisse MAXWELLS noch auch diejenigen BOLTZMANNS genügend bestätigt werden.[3]

4) Direkte Beobachtung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck.

J. JOLY[4] hat die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff direkt zu bestimmen gesucht. Um hinreichende Gasmengen in kleinen Behältern zu haben, wurden die Gase stark komprimiert; die spezifische Wärme wurde mit Hilfe von Dampfkalorimetern bestimmt. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf[5], den Körper, dessen spezifische Wärme man ermitteln will, in gesättigten Wasserdampf zu bringen und die Menge des auf demselben niedergeschlagenen Wassers durch Wägung zu bestimmen.

Ist P das Gewicht des Körpers, c die gesuchte spezifische Wärme desselben, t_1 die Temperatur des Körpers in der Luft, t_2 die Temperatur der siedenden Wasserdämpfe, in welche der Körper gebracht wird, L die Verdampfungswärme des Wassers bei t_2, und w die Menge des auf dem Körper kondensierten Wassers, so ist

$$w \cdot L = P \cdot c (t_2 - t_1) \quad ,$$

woraus sich c berechnen läßt. Der in dem Dampfe befindliche Körper wird durch einen Draht, der an der einen Schale einer Wage hängt und durch den Boden der Wage durchgeführt ist, getragen. Eine Wägung vor und nach Zutritt des Dampfes gibt die kondensierte Menge w. In den Versuchen mit Gasen wurde ein Differentialkalorimeter benutzt. Zwei kupferne Hohlkugeln von etwa 158 ccm Volumen und 92,2 g Gewicht, deren Wärmekapazität genau gleich war, wurden an den beiden Armen einer Wage, die noch Zehntelmilligramm angab, in zwei Dampfkalorimetern aufgehängt. Die eine Kugel wurde ausgepumpt, die andere mit komprimierter Luft gefüllt. Bei dieser Anordnung werden Fehler

---

[1] CL. MAXWELL, Journ. of the Chem. Soc. (2) **13**. 493. 1875. — [2] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2. Abt.) **74**. 553. 1876. — [3] J. W. CAPSTIK hat noch nach der Methode der KUNDTschen Staubfiguren für eine größere Anzahl von Gasen das Verhältnis der spezifischen Wärmen bestimmt (Chem. News **68**. 39. 1893; Beibl. **18**. 61. 1894; Proc. Roy. Soc. 1895; Beibl. **19**. 314. 1895). — [4] J. JOLY, Proc. Roy. Soc. **41**. 352. 1886 (Methode); Phil. Trans. **182** A. 73. 1892; **185**. 943. 1894. — [5] Vgl. p. 163 dieses Bandes.

Digitized by Google

wegen der Strahlung vermieden und die Wage gibt unmittelbar das Gewicht des kondensierten Wasserdampfes, der der eingeschlossenen Luftmasse entspricht, an; die obige Gleichung ist also unmittelbar anwendbar.

Für Luft fand JOLY folgende Resultate[1]:

Druck in Atmosphären	Dichtigkeit, bezogen auf Wasser	Spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen beobachtet	berechnet	Differenz
14,58	0,01565	0,17252	0,17195	+ 0,00057
9,56	0,01033	0,17111	0,17180	− 0,00069
6,81	0,00728	0,17202	0,17171	+ 0,00031
23,35	0,02459	0,17223	0,17219	+ 0,00004
13,56	0,01428	0,17193	0,17191	+ 0,00002
26,62	0,02794	0,17225	0,17272	− 0,00047
14,53	0,01530	0,17192	0,17185	+ 0,00007

Aus den vorliegenden Versuchen leitet JOLY die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck ab und findet die Formel

$$c_v = 0{,}17151 + 0{,}02788 \times \varrho \quad ,$$

wo ϱ die Dichtigkeit der Luft, bezogen auf Wasser als Einheit bedeutet. Nach dieser Formel sind in der obigen Tabelle die Werte berechnet und mit der beobachteten zusammengestellt; die Differenzen sind nur gering. Setzt man $\varrho = 0{,}001293$, so erhält man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für den Druck einer Atmosphäre

$$c_v = 0{,}17154 \quad .$$

Dieser Wert ist größer, als die indirekt bestimmten, die früher angegeben sind. Es ergab sich (p. 215) $c_v = 0{,}1670$; dieser Wert ist allerdings nicht unmittelbar mit dem von JOLY gefundenen vergleichbar, weil die Wärmeeinheit eine andere ist. Setzt man die spezifische Wärme des Wassers zwischen 15^0 und $20^0 = 1$, so wird nach ROWLAND das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit in absolutem Maße[2]

$$\frac{1}{A} = 418{,}5 \times 10^5 g\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-2} \quad .$$

Hiermit wird

$$c_p - c_v = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A = 0{,}06870 \quad .$$

Nach REGNAULT ist aber (bezogen auf die zuletzt genannte Wärmeeinheit) für Luft

$$c_p = 0{,}2375 \quad , \qquad \text{daher} \qquad c_v = 0{,}1688 \quad ,$$

nach WIEDEMANN ist

$$c_p = 0{,}2389 \quad , \qquad \text{daher} \qquad c_v = 0{,}1702 \quad .$$

Mit diesen Werten ist der von JOLY aufgefundene $c_v = 0{,}17154$ direkt vergleichbar; man sieht daher, daß der JOLYsche Wert gegenüber den bisherigen Beobachtungen zu groß ist.

Das gleiche Resultat ergibt sich, wenn man aus der JOLYschen Beobachtung das Verhältnis der spezifischen Wärme ableitet. Kombiniert man mit dem REGNAULTschen und WIEDEMANNschen Wert, so erhält man

$$\frac{0{,}2375}{0{,}17154} = 1{,}385 \quad , \qquad \frac{0{,}2389}{0{,}17154} = 1{,}393 \quad .$$

---

[1] Die ersten Versuche lieferten für c_v den zu großen Wert 0,17694 in dem Temperaturintervall von 16 bis 100° und bei einem Druck von 21800 mm Quecksilber (Chem. News 58. 271. 1888). — [2] Vgl. p. 171.

Digitized by Google

Beide Quotienten sind kleiner als der kleinste der beobachteten Werte für $\varkappa$, nämlich $\varkappa = 1,4015$, der von LUMMER und PRINGSHEIM gefunden wurde.

Für Kohlensäure ergab sich[1] in dem Temperaturintervall von 12 bis 100° für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$c_v = 0,1650 + 0,2125 \cdot \varrho + 0,3400\,\varrho^2 \quad ,$$

wo ϱ die Dichtigkeit der Kohlensäure, bezogen auf Wasser, gleich 1 darstellt.[2]

Für den Druck einer Atmosphäre erhält man hiernach

$$c_v = 0,1654 \quad .$$

Auch dieser Wert ist gegenüber den älteren Werten zu groß. REGNAULT fand bei der Kohlensäure zwischen 10 und 100° für die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = 0,20246 \quad .$$

Hiernach wird

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1,224 \quad ,$$

während die Beobachtungen dieses Verhältnis durchschnittlich 1,30 ergeben haben; bei 100° fand WÜLLNER 1,284.

Eine Vergleichung der Formeln für Luft und Kohlensäure zeigt, daß bei der Kohlensäure die spezifische Wärme mit wachsendem Druck viel stärker wächst als bei der Luft. Die Versuche mit Wasserstoff sind von JOLY wegen der größeren Schwierigkeiten noch nicht zum Abschluß gebracht.

Die Frage, ob die spezifische Wärme der Gase vom Druck abhängt, ist von LUSSANA[3] eingehender studiert. Er benutzte einen Apparat, der die spezifische Wärme unter konstantem Drucke zu ermitteln gestattete und zwar für die verschiedenen Versuchsreihen unter verschiedenem Drucke. Der Apparat bestand aus zwei kupfernen Schlangenrohren, von denen eines in einem Kalorimeter, das andere in einem Dampfapparat sich befand; durch eine Pumpe konnte das Gas aus dem ersten Schlangenrohre, nachdem es das Kalorimeter passiert hatte, in das zweite zurückgebracht werden. Stellt man die spezifische Wärme bei konstantem Druck p durch die Gleichung

$$c_p = a + b(p - 1)$$

dar, wo p in Atmosphären gemessen ist, so ergaben sich folgende Werte für die Konstanten a und b. Die Gleichungen gelten bis $p = 34$ und sind für das Temperaturintervall von 11 bis 95° ermittelt.

	a	b	$\frac{b}{a}$
Luft	0,23707	0,001498	0,006319
Wasserstoff . . .	3,4025	0,013300	0,003909
Methan	0,5915	0,03463	0,005855
Kohlensäure . .	0,2013	0,0019199	0,009538
Äthylen	0,40387	0,0016022	0,003967
Stickoxyd . . .	0,22480	0,0018364	0,008769

In der letzten Vertikalreihe ist der Quotient b/a angegeben, der keine einfache Beziehung zu sonstigen Eigenschaften des Gases erkennen läßt.

[1] J. JOLY, Proc. Roy. Soc. **55**. 390. 1894. — [2] J. JOLY hat bei der Kohlensäure auch die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur zu bestimmen gesucht; die Versuche reichen aber nur bis 100°. — [3] S. LUSSANA, Nuov. Cim. (3) **36**. 5. 70. 130. 1894; (4) **2**. 327. 1895; (4) **3**. 92. 1896.

Digitized by Google

In späteren Versuchen sind die Drucke noch bis zu höheren Werten getrieben. Im folgenden ist eine Versuchsreihe für Kohlensäure wiedergegeben, die die spezifische Wärme oberhalb der kritischen Temperatur als Funktion des Druckes darstellt.

Spezifische Wärme der Kohlensäure c_p bei $79,2^0$ bei konstantem Druck.

Druck in Atmosphären	c_p	Druck in Atmosphären	c_p
24,25	0,2537	61,70	0,3197
28,00	0,2567	68,20	0,3871
32,50	0,2597	75,80	0,4748
38,70	0,2632	82,30	0,5724
45,00	0,2685	86,90	0,6424
54,10	0,2746		

Aus diesen Zahlen würde hervorgehen, daß die spezifische Wärme bei konstantem Drucke nicht proportional der Druckzunahme, sondern bedeutend stärker wächst. In dem Intervall von 24,25 bis 32,50 Atmosphären wächst nach den obigen Zahlen die spezifische Wärme um 0,00073 pro Atmosphäre; dagegen beträgt in dem Intervall von 75,80 bis 86,90 Atmosphären die Zunahme der spezifischen Wärme 0,0150 pro Atmosphäre, also etwa das Zwanzigfache.

Für Luft wurde die spezifische Wärme als Funktion des Druckes in verschiedenen Temperaturintervallen untersucht. In dem Intervall von $73-84^0$ ergab sich die Formel

$$c_p = 0,23702 + 0,0015504\,(P-1) - 0,0000019591\,(P-1)^2 \quad .$$

Hier bedeutet c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck und P den Druck in Atmosphären; die Formel gilt in dem Intervall von 31—103 Atmosphären. Hiernach würde die spezifische Wärme bei einem Druck von 100 Atmosphären um $57\,^0/_0$ größer als bei einer Atmosphäre sein.

Nach den bereits erwähnten Versuchen von MALLARD und LE CHATELIER ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen selbst für die höchsten Drucke (über 1000 Atmosphären) noch unabhängig vom Druck. Wenn die beiden Untersuchungen über die spezifischen Wärmen richtig sind, so folgt, daß das Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen mit wachsendem Druck beträchtlich wachsen muß; eine direkte Beobachtung hierüber liegt bisher nicht vor.[1]

C. Spezifische Wärme und Atomgewicht bei den Gasen.

Setzt man voraus, daß bei der Erwärmung der Gase bei konstantem Volumen keine innere Arbeit geleistet wird, was annähernd für einige Gase zutrifft, so stellt die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen die wahre spezifische Wärme in dem Sinne von CLAUSIUS dar, d. h. die dem Gase bei konstantem Volumen zugeführte Wärme wird nur dazu benutzt, um die lebendige Kraft der Bewegung zu vermehren. Die Gase bieten daher ein Mittel, um zu untersuchen, ob das von DULONG und PETIT aufgestellte Gesetz, welches für die empirisch ermittelte spezifische Wärme der festen Elemente gelten soll, für die wahre spezifische Wärme der Gase Geltung hat.

[1] Anmerkung bei der Korrektur. S. VALENTINER (DRUDEs Ann. **15.** 74. 1904) hat die Abhängigkeit des Verhältnisses der spezifischen Wärmen des Stickstoffes vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Wächst der Druck bei dieser niedrigen Temperatur von Null bis zum Sättigungsdruck, so wächst $\varkappa$ um fast $5\,^0/_0$. Ferner geht aus den Versuchen hervor, daß bei hinreichend niedrigem Druck das Verhältnis der spezifischen Wärme bei (-190^0) denselben Wert besitzt, den es bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck hat.

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Größen zusammengestellt.

Die letzte Reihe (Molekularwärme, dividiert durch Atomzahl) stellt für die einfachen Gase gleichzeitig die Atomwärme dar; denn man erhält die gleichen Werte, wenn man die spezifische Wärme mit dem Atomgewicht der betreffenden Gase multipliziert. Vergleicht man diese Werte miteinander, so findet man nicht annähernd eine Übereinstimmung. Die Gase zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine Gruppe — Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff — nahe übereinstimmende Werte liefert; die andere Gruppe — Quecksilber, Chlor, Brom, Jod — zeigt entschieden größere Werte.

1	2	3	4	5	6	7	8
Gase	Molekularformel	Molekulargewicht	Verhältnis der spez. Wärmen $\varkappa$	Spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p	Spezifische Wärme bei konst. Volumen c_v	Molekularwärme. Produkt aus 3 u. 6	Molekularwärme, dividiert durch Atomzahl
Quecksilberdampf	Hg	200	1,666	0,0245	0,0147	2,94	2,94
Sauerstoff	O_2	32	1,405	0,2175	0,1544	4,95	2,47
Stickstoff	N_2	28	1,405	0,2438	0,1735	4,86	2,43
Wasserstoff	H_2	2	1,405	3,4090	2,4263	4,85	2,43
Chlor	Cl_2	71	1,323	0,1155	0,0873	6,20	3,10
Brom	Br_2	160	1,292	0,0553	0,0428	6,84	3,42
Jod	J_2	254	1,307	0,0336	0,0257	6,52	3,26
Kohlenoxyd	CO	28	1,403 bei 0°	0,2450	0,1746	4,89	2,44
Stickoxyd	NO	30	1,394	0,2317	0,1662	4,99	2,49
Chlorwasserstoff	HCl	36,5	1,394	0,1940	0,1392	5,08	2,54
Bromwasserstoff	HBr	81	1,431	0,0820	0,0573	4,64	2,32
Jodwasserstoff	HJ	128	1,397	0,0550	0,0394	5,04	2,52
Chlorjod	ClJ	162,5	1,317	0,0512	0,0389	6,32	3,16
Bromjod	BrJ	207	1,33	0,039	0,029	6,14	3,07
Kohlensäure	CO_2	44	1,311 bei 0°	0,1948	0,1486	6,54	2,18
Kohlensäure	CO_2	44	1,284 b. 100°	0,2177	0,1695	7,48	2,49
Stickoxydul	N_2O	44	1,311 bei 0°	0,1983	0,1513	6,66	2,22
Stickoxydul	N_2O	44	1,274 b. 100°	0,2213	0,1737	7,64	2,55
Schweflige Säure	SO_2	64	1,248	0,1544	0,1237	7,92	2,64
Schwefelwasserstoff	H_2S	34	1,258	0,2432	0,1933	6,57	2,19
Ammoniak	NH_3	17	1,317 bei 0°	0,5009	0,3803	6,46	1,61
Ammoniak	NH_3	17	1,279 b. 100°	0,1319	0,4195	7,07	1,77
Grubengas	CH_4	16	1,319	0,5929	0,4495	7,19	1,44
Äthylen	C_2H_4	28	1,245 bei 0°	0,3364	0,2702	7,57	1,26
Äthylen	C_2H_4	28	1,189 b. 100°	0,4189	0,3523	9,86	1,64

Bei den übrigen Gasen, deren Molekül aus verschiedenen Atomen besteht, erhält man ebenfalls vergleichbare Werte, wenn man, wie es in der Tabelle geschehen ist, die Molekularwärme durch die Atomzahl dividiert. Würde das Gesetz der Atomwärmen für die Gase Geltung haben, so müßten die Zahlen der letzten Reihe gleich sein. Dies ist nicht der Fall; die Zahlen bewegen sich zwischen 3,1 und 1,3; das DULONG-PETITsche Gesetz hat deshalb für Gase keine annähernde Gültigkeit, wenigstens nicht bei den Temperaturen, bei denen die spezifischen Wärmen bestimmt sind. Da der Quecksilberdampf einatomig ist und da ferner das Verhältnis der spezifischen Wärmen dieses Dampfes gleich 1,66 .. gefunden wurde, eine Zahl, welche mit der theoretischen Forderung übereinstimmt, so darf man annehmen, daß beim Quecksilberdampf jedenfalls keine innere Arbeit zu leisten ist, wenn derselbe bei konstantem Volumen erwärmt wird. Es wird daher der Wert 2,94, der für die Atomwärme dieses Dampfes gefunden wurde, derjenige sein, welchen auch die übrigen Gase liefern müßten, wenn die theoretischen Voraussetzungen erfüllt wären. Mit Ausnahme der Gase Chlor, Brom, Jod und der Verbindungen Chlorjod und Bromjod liefern aber sämtliche andere Gase kleinere Werte, wie ein Blick auf die letzte Vertikalreihe ergibt.



Wenn das DULONG-PETITsche Gesetz für die Gase Geltung hätte, ließe sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen ableiten[1] und mit dem beobachteten Werte vergleichen.

Setzt man

$$c_v' = c_v d' \quad ,$$

so wird

$$c_v' = \frac{a}{\varkappa - 1} \quad ,$$

wie p. 217 Anm. abgeleitet ist. Es bedeutet hier c_v' die spezifische Wärme irgend eines Gases, bezogen auf dasjenige Volumen, welches das Volumen der Gewichtseinheit Luft darstellt. Die Größen c_v' beziehen sich also auf gleiche Volumina der Gase. Da aber nach dem AWOGARDOschen Gesetz in dem gleichen Volumen verschiedener Gase (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) eine gleiche Anzahl Moleküle vorhanden ist, so sind die Größen c_v' den Wärmemengen proportional, welche die einzelnen Moleküle verschiedener Gase zu ihrer Erwärmung um 1^0 bedürfen. Für die Größe a der obigen Gleichung wurde von uns (p. 215) der Wert 0,06795 abgeleitet. Da aber in der Tabelle für $\varkappa$ die spezifischen Wärmen in der alten Einheit mitgeteilt sind, setzen wir $a = 0,0685$ (vgl. p. 217 Anm.). Wir erhalten somit

$$c_v' = \frac{0,0685}{\varkappa - 1} \quad .$$

Für Quecksilberdampf ist $\varkappa = 1,66\,..$, somit

$$c_v' = 0,1027 \quad .$$

Für ein Gasmolekül, welches n Atome enthält, müßte deshalb unter der Annahme des DULONG-PETITschen Gesetzes

$$c_v' = n \cdot 0,1027$$

sein, und daher wird

$$\varkappa = 1 + \frac{0,0685}{n \times 0,1027} = 1 + \frac{2}{3\,n} \quad .$$

Für ein zweiatomiges Gas wird somit

$$\varkappa = 1,33\,\ldots$$

Dies ist in Übereinstimmung mit dem von MAXWELL abgeleiteten Werte. Für sämtliche zweiatomige Gase, mit Ausnahme der früher genannten, ist aber der empirisch bestimmte Wert von $\varkappa$ größer als 1,33 ...

Für dreiatomige Gase wird

$$\varkappa = 1,22\,\ldots$$

Alle Gase mit dreiatomigen Molekülen zeigen oben größere Werte für $\varkappa$, als 1,22 ..

Erinnert man sich der Beziehung

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1) \quad ,$$

so folgt, daß K/H größer ist, als nach dem DULONG-PETITschen Gesetz zulässig erscheint, oder die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist zu groß gegenüber der gesamten lebendigen Kraft, also auch gegenüber der lebendigen Kraft der intramolekularen Bewegung.

---

[1] Vgl. A. WÜLLNER, Experimentalphys. 3. 598. 1885.

Digitized by Google

Daß die Verfolgung einer Gedankenreihe, die von dem nicht zutreffenden DULONG-PETITschen Gesetze ausgeht, ebenfalls zu Resultaten führt, die mit der Beobachtung in Widerspruch stehen, war zu erwarten.

Indessen ist zu bemerken, daß das in der Tabelle angegebene Zahlenmaterial an einer Ungleichmäßigkeit leidet, die darin besteht, daß nur für wenige Gase die Abhängigkeit der spezifischen Wärme und der Größe $\varkappa$ von der Temperatur bestimmt ist.

D. Spezifische Wärme der Dämpfe.

Die ersten Versuche über die spezifische Wärme der Dämpfe verdankt man REGNAULT.[1] Die Untersuchung der Dämpfe ist, wie REGNAULT hervorhebt, mit noch größeren Schwierigkeiten verknüpft, wie die Untersuchung der Gase. Wenn man nicht imstande ist, die Temperatur des Kalorimeters, in welchem die Abkühlung der Dämpfe vor sich geht, höher zu halten, als die Kondensationstemperatur der Dämpfe, so wird eben eine Kondensation der Dämpfe im Kalorimeter eintreten und man erhält dann in der vom Kalorimeter aufgenommenen und gemessenen Wärme die Summe dreier Größen, nämlich 1) die Wärmemenge, welche der Dampf abgibt, während er sich von seiner Anfangstemperatur bis zu seiner Kondensationstemperatur abkühlt, 2) die Wärmemenge, welche der Dampf während der Kondensation abgibt, 3) die Wärmemenge, welche der flüssig gewordene Dampf, d. h. die Flüssigkeit abgibt, während sie sich von der Kondensationstemperatur bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlt. Nur die erste dieser drei Größen ist für die gesuchte spezifische Wärme des Dampfes maßgebend und da sie in den meisten Fällen nur klein gegenüber den beiden anderen Größen ist, so ist das Resultat mit einer großen Unsicherheit behaftet. Selbst wenn man die Verdampfungswärme und die spezifische Wärme der Flüssigkeit genau kennen würde, und so imstande wäre, die beiden zuletzt genannten Größen genau zu berechnen, würde die in der angegebenen Weise ausgeführte Beobachtung doch nur einen Mittelwert für die spezifische Wärme des Dampfes liefern, in welchen die spezifische Wärme des Dampfes in unmittelbarer Nähe der Kondensationstemperatur eingehen würde. Um diesen Schwierigkeiten möglichst zu begegnen, verfuhr REGNAULT folgendermaßen. Es wurden zwei Versuche unter möglichst gleichen Umständen ausgeführt; bei dem ersten Versuch wurde der Dampfstrom, der in einer Retorte entwickelt war, in einem Erwärmungsapparat bis zur Temperatur t_1 erhitzt, dann in dem Kalorimeter abgekühlt und die abgegebene Wärme Q_1 bestimmt; bei dem zweiten Versuch wurde der Dampf bis zur Temperatur t_2 erhitzt und die an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge Q_2 ermittelt. Die Temperaturen t_1 und t_2 waren höher als die Siedetemperatur des Dampfes, ferner wurde die Differenz $(t_2 - t_1)$ möglichst groß gewählt.

Beziehen sich in beiden Versuchen die Wärmemengen Q auf die Gewichtseinheit Dampf, so stellt die Differenz $Q_1 - Q_2$ die Wärmemenge dar, die der Dampf bei der Abkühlung von t_1 auf t_2 abgegeben hat. Bezeichnet man daher die mittlere spezifische Wärme des Dampfes zwischen t_1 und $t_1{}^0$ mit c, so ist:

$$Q_1 - Q_2 = c(t_1 - t_2) \quad .$$

Da die Differenz $Q_1 - Q_2$ nur klein ist, so haben geringe Fehler in diesen Größen einen bedeutenden Einfluß auf c; folgende Beispiele aus REGNAULTS Beobachtungen zeigen[2] dies.

---

[1] V. REGNAULT, Mém. de l'Acad. **26**. 163. 1862. — [2] E. WIEDEMANN, WIED. Ann. **2**. 196. 1877. Beim Äther ist irrtümlich 795,98 statt 196,98 für Q_1 angegeben.

Digitized by Google

	Q_1	Q_2	t_1	t_2
Wasser . . .	696,41	647,93	231,11	127,70
Äther . . .	196,48	117,60	229,68	65,20
Chloroform . .	97,357	79,680	228,38	117,46

Wenn daher z. B. in Q_1 nur ein Fehler von 1 % gemacht wird, so hat dies auf c einen Einfluß von 12 % beim Wasser, 3 % beim Äther und 4,5 % beim Chloroform.

Die Resultate REGNAULTS sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, indem bei wenig auseinander liegenden Temperaturen die Mittelwerte gebildet wurden.

Dämpfe	Molekularformel	Dichte, bezogen auf Luft = 1	Temperaturgrenzen t_1	t_2	Spezifische Wärme
Wasser	H_2O	0,6219	220,9	128,1	0,4776
Äther	$C_4H_{10}O$	2,5573	224,0	69,6	0,4796
Äthylalkohol . . .	C_2H_6O	1,5890	220,1	107,5	0,4534
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	2,6258	147	80	0,1534
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	—	193	80	0,1602
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	—	193	66	0,1544
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	—	229	80	0,1613
Benzin	C_6H_6	2,6942	217,7	116	0,3754
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	4,6878	249,0	179,1	0,5061
Methylalkohol . .	CH_4O	1,1055	223,3	101,4	0,4580
Cyanäthyl	C_3H_5N	—	220,9	113,3	0,4262
Bromäthyl	C_2H_5N	3,7058	196,4	77,7	0,1896
Schwefeläthyl . . .	$C_4H_{10}S$	3,1101	223,1	120,1	0,4008
Essigäther	$C_4H_8O_2$	3,0400	218,6	114,6	0,4008
Aceton	C_3H_6O	2,0086	233,7	129,2	0,4125
Äthylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	3,4174	221,3	110,9	0,2293
Chloroform . . .	$CHCl_3$	4,1244	238,4	117,2	0,1566
Brom	Br_2	5,4772	228,2	82,9	0,05552
Chlorsilicium . . .	$SiCl_4$	5,8833	233,8	89,9	0,1322
Phosphortrichlorid .	PCl_3	4,7464	246,0	111,4	0,1347
Arsenchlorür . . .	$AsCl_3$	6,2667	267,9	158,8	0,1122
Tetrachlorür . . .	$TiCl_4$	6,6402	271,7	162,0	0,1289
Zinnchlorür . . .	$SnCl_4$	8,9654	273,3	149,3	0,0939

In der vorstehenden Tabelle sind nur für die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffes mehrere Werte, welche sich auf verschiedene Temperaturgrenzen beziehen, angegeben. Bei den übrigen Dämpfen ist der Unterschied der Temperaturgrenzen in den Versuchsreihen so gering, daß sich keine Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur daraus erkennen läßt. Erst die Versuche von E. WIEDEMANN[1] haben die Frage über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Dämpfe von der Temperatur aufgenommen und für einige Substanzen zu einem gewissen Abschluß geführt. Die REGNAULTsche Methode ist hierfür nicht geeignet, da man dabei zu so hohen Temperaturen aufsteigen müßte, daß sehr große Schwierigkeiten sich ergeben würden, wodurch die Sicherheit dieser feineren Bestimmungen in Frage gestellt würde. WIEDEMANN hat deshalb seine Messungen so angestellt, daß der Dampf sich nicht im Kalorimeter kondensieren konnte, sondern dasselbe in Gasform durchströmte. Dazu wurde der Erwärmungsapparat und der Abkühlungsapparat im Kalorimeter so weit evakuiert, daß bei dem vorhandenen Druck und bei der gegebenen Temperatur des Kalorimeters

[1] E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 2. 195. 1877.

Digitized by Google

in dem letzteren kein Dampf sich niederschlagen konnte. Nachdem der Dampf das Kalorimeter verlassen hatte, wurde er in einem Apparat, der von einer Kältemischung umgeben war, zur Kondensation gebracht. WIEDEMANN erreichte so, daß die von dem Kalorimeter empfangene Wärme nur von der spezifischen Wärme des Dampfes (nicht auch von der Kondensationswärme) abhing, und daß man leicht durch Veränderung der Anfangstemperatur die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Dampfes von der Temperatur bestimmen konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate von E. WIEDEMANN mitgeteilt.

Dämpfe	Molekular-formel	Dichte, bezogen auf Luft = 1	Temperaturgrenzen t_1	t_2	Mittlere, spez. Wärme $c_{t_1 t_2}$	Spez. Wärme des Dampfes bei 0°	2α für Dampf	Spez. Wärme d. Flüssigkeit bei 0°	2α für Flüssigkeit
Chloroform .	$CHCl_3$	4,192	117,5 189,8	26,9 28,3	0,1441 0,1489	0,1341	0,0001354	0,2323	0,00010143
Bromäthyl .	C_2H_5Br	3,7316	116,4 189,5	27,9 29,5	0,1611 0,1744	0,1354	0,0003560		
Benzin . .	C_6H_6	2,6943	115,1 179,5	34,1 35,2	0,2990 0,3325	0,2237	0,0010228	0,3798	0,0014400
Aceton . .	C_3H_6O	2,0220	110,1 179,3	26,2 27,3	0,3468 0,3740	0,2984	0,0007738	0,5064	0,0007930
Essigäther .	$C_4H_8O_2$	3,0400	113,4 188,8	32,9 34,5	0,3574 0,3709	0,2738	0,0008700	0,5274	0,0010464
Äther . . .	$C_8H_{10}O$	2,5563	111,0 188,8	25,4 26,8	0,4280 0,4618	0,3725	0,0008536	0,5290	0,0005916

Stellt man die spezifische Wärme bei der Temperatur t durch die Gleichung

$$c_t = c_0 + 2\alpha t$$

dar, so gibt 2α ein Maß für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur; in der Tabelle ist 2α mitgeteilt. Berechnet man aus den obigen Angaben die mittleren spezifischen Wärmen in den Temperaturgrenzen, in denen die Beobachtungen von REGNAULT liegen, so zeigt sich eine genügende Übereinstimmung.

Eine Vergleichung der spezifischen Wärmen des Dampfes und der entsprechenden Flüssigkeit ergibt, daß die beiden Größen ungefähr parallel gehen; je größer die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist, um so größer ist auch diejenige des Dampfes; ferner ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur in beiden Aggregatzuständen nur wenig verschieden.

Um für die Dämpfe die Molekularwärme in der gleichen Weise zu berechnen wie früher (vgl. Tabelle p. 232) für die Gase, ist die Kenntnis des Verhältnisses $\varkappa$ der spezifischen Wärmen nötig. Die Größe $\varkappa$ ist aber nur für wenige Dämpfe, auf die wir später zurückkommen, experimentell bestimmt; man ist deshalb darauf angewiesen, den Wert c_v zu berechnen. Nach der Formel

$$(c_p - c_v) d' = a \quad ,$$

wo d' die Dichte des Dampfes, bezogen auf Luft gleich 1 bezeichnet und a eine Konstante bedeutet, ist c_v von CLAUSIUS berechnet; a ist gleich 0,0691 gesetzt. Aus dem so bestimmten Werte c_v ergibt sich dann $\varkappa$, welches der Vollständigkeit halber hier schon mit angeführt wird, unmittelbar.

Die folgende Tabelle zeigt die gleiche Anordnung wie Tabelle p. 232.

Digitized by Google

1	2	3	4	5	6	7	8
Dämpfe	Molekularformel	Molekulargewicht	Verhältnis der spez. Wärmen $\varkappa$	Spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p	Spezifische Wärme bei konst. Volumen c_v	Molekularwärme. Produkt aus 3 u. 6	Molekularwärme, dividiert durch Atomzahl
Wasser	H_2O	18	1,306	0,4750	0,3637	6,56	2,19
Äther	$C_4H_{10}O$	74	1,060	0,4810	0,4540	33,59	3,05
Äthylalkohol	C_2H_6O	46	1,107	0,4513	0,4078	18,76	2,08
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1,200	0,1575	0,1312	9,97	3,32
Benzin	C_6H_6	78	1,073	0,3754	0,3467	27,17	2,26
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	1,030	0.5061	0,4914	66,83	2,57
Methylalkohol	CH_4O	32	1,159	0,4580	0,3950	12,64	2,11
Cyanäthyl	C_3H_5N	56	1,093	0,4255	0,3892	21,80	2,18
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	1,113	0,1816	0,1631	17,78	2,29
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	90	1,058	0,4005	0,3785	34,04	2,27
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	1,060	0,4008	0,3781	33,27	2,37
Aceton	C_3H_6O	58	1,090	0,4125	0,3783	21,94	2,19
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	98,9	1,109	0,2293	0,2093	20,44	2,55
Chloroform	$CHCl_3$	119,4	1,118	0,1568	0,1403	16,81	3,36
Brom	Br_2	160	1,310	0,05518	0,0424	6,78	3,39
Chlorsilicium	$SiCl_4$	169,8	1,097	0,1329	0,1211	20,56	4,11
Phosphortrichlorid	PCl_3	137,4	1,122	0,1346	0,1200	16,49	4,12
Arsenchlorür	$AsCl_3$	181,4	1,110	0,1122	0,1011	18,34	4,59
Titanchlorid	TCl_4	189,8	1,087	0,1263	0,1162	22,05	4,01
Zinnchlorid	$SnCl_4$	259,8	1,087	0,0939	0,0864	22,45	4,49

Eine Vergleichung der in der letzten Vertikalreihe befindlichen Zahlen, welche die Molekularwärmen, dividiert durch die Zahl der im Molekül vereinigten Atome, darstellt, bestätigt das bei den Gasen gewonnene Resultat: die Werte sind keineswegs konstant, sondern liegen zwischen 4,5 und 2,0; die Atomwärme der einzelnen Atome ist also verschieden. Daß aber die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur eine bedeutende Rolle spielt, zeigt die folgende Zusammenstellung, welche die Berechnung der von E. Wiedemann beobachteten Dämpfe, und zwar für die Temperatur 0^0 wiedergibt.

1	2	3	4	5	6	7	8
Dämpfe	Molekularformel	Molekulargewicht	Verhältnis der spez. Wärmen $\varkappa$	Spezifische Wärme bei konstantem Druck für 0^0 c_p	Spezifische Wärme bei konst. Volumen bei 0^0 c_v	Molekularwärme. Produkt aus 3 u. 6	Molekularwärme, dividiert durch Atomzahl
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1,248	0,1315	0,1054	8,01	2,67
Chloroform	$CHCl_3$	119,4	1,139	0,1342	0,1178	14,05	2,81
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	1,159	0,1354	0,1168	12,70	1,59
Aceton	C_3H_6O	58	1,132	0,2984	0,2636	15,29	1,53
Benzin	C_6H_6	78	1,129	0,2237	0,1981	15,46	1,29
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	1,094	0,2619	0,2394	21,07	1,50
Äther	$C_4H_{10}O$	74	1,078	0,3725	0,3455	25,57	1,70

Da die spezifische Wärme der Dämpfe mit wachsender Temperatur wächst, sind die entsprechenden Werte von E. Wiedemann, welche sich auf 0^0 beziehen, kleiner als die Regnaultschen; da aber ferner die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur für die verschiedenen Dämpfe nicht gleich ist, zeigen auch die Quotienten der Werte bedeutende Unterschiede. Nimmt man z. B. Chloroform und Äther, so ist nach den Regnaultschen Zahlen (in Spalte 8) der Quotient gleich $3,36/3,05 = 1,10$; nach Wiedemann dagegen $2,81/1,70 = 1,53$.

Ferner ist zu beachten, daß die Gleichung, welche den Wert c_v liefert, für Dämpfe, die von dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze abweichen, nicht

Digitized by Google

strenge richtig ist, sodaß auch hierdurch ein Unsicherheitskoeffizient in die Werte hineingebracht wird. Wie schon erwähnt, ist nur für wenige Dämpfe das Verhältnis $\varkappa$ experimentell bestimmt. P. A. MÜLLER[1] hat nach der Methode der schwingenden Säulen (p. 223) eine größere Anzahl Dämpfe und Gase untersucht; einige der beobachteten Werte sind unten mitgeteilt. Ferner wurde durch W. JAEGER[2] aus der Schallgeschwindigkeit für die Dämpfe von Wasser, Alkohol und Äther $\varkappa$ ermittelt.

Dämpfe	Werte von $\varkappa$ nach							
	MÜLLER	Temp.	JÄGER	Temp.	REGNAULT berechnet	Temp.	WIEDEMANN ber.	Temp.
Wasser	—	—	1,330	95°	1,306	174°		
Alkohol	—	—	1,133	54	1,107	164		
Äther	1,029	34°	1,097	20	1,060	147	1,078	0°
Schwefelkohlenstoff	1,189	30	—	—	1,208	134		
	—	—	—	—	1,248	0		
Chloroform . . .	1,110	30	—	—	1,118	178	1,139	0
Äthylenchlorid . .	1,085	42	—	—	1,109	166		

Sieht man von dem MÜLLERschen Werte für Äther ab, so stimmen die Resultate von Beobachtung und Rechnung genügend überein.

Jedenfalls ergibt sich hiernach, daß die Atomwärme bei den Gasen und Dämpfen für die verschiedenen Atome verschieden ist, sodaß das DULONG-PETITsche Gesetz für die Gase und Dämpfe nicht zutrifft. Ferner beweist die bei einzelnen Substanzen beträchtliche Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur, daß wir in der empirisch bestimmten spezifischen Wärme für diese Substanzen nicht die wahre spezifische Wärme im Sinne von CLAUSIUS vor uns haben, sondern daß ein Teil der zugeführten Wärme zur Arbeitsleistung innerhalb des Moleküls verwandt wird.[3]

E. Spezifische Wärme der Gase und Dämpfe bei sehr hoher Temperatur.

Die bisher mitgeteilten Versuche über die spezifische Wärme der Gase bewegen sich nur in dem Temperaturintervall von etwa -30 bis $+200^0$. Es ist in neuerer Zeit gelungen, auf einem indirekten Wege bis zu viel höheren Temperaturen zu gelangen. MALLARD und LE CHATELIER[4] brachten in einem eisernen Zylinder ein Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung zur Explosion und bestimmten durch ein Manometer den erzeugten Maximaldruck. Aus diesem Maximaldruck ermittelten sie mit Berücksichtigung der Abkühlung die Verbrennungstemperatur und mit Hilfe der letzteren konnten sie die mittlere spezifische Wärme des Gasgemisches bei konstantem Volumen ableiten.

Wurde einem explosiven Gasgemisch ein gleiches Volumen der Gase Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlenoxyd beigefügt, so verminderte sich der Maximaldruck um die gleiche Größe, d. h. die Verbrennungstemperatur bleibt die gleiche, wenn ein beliebiges Volumen eines der genannten Gase durch ein gleiches Volumen eines anderen der erwähnten Gase ersetzt wird. Daraus folgt, daß die mittlere Molekularwärme der Gase N_2, O_2, H_2 und CO bei konstantem Volumen bis zu Temperaturen von etwa 2000^0 die gleiche ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Molekularwärme dieser Gase, wie Tabelle p. 232 schon er-

[1] P. A. MÜLLER, WIED. Ann. **18.** 94. 1883. — [2] W. JÄGER, ibid. **36.** 165. 1889. — [3] Der Zusammenhang zwischen der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der gesamten Energie, ebenso die Energie der Atome im Verhältnis zur Gesamtenergie, auf die wir früher nur beim Quecksilberdampf näher eingegangen sind, ist in der kinetischen Theorie der Gase für die einzelnen Gase näher zu behandeln. — [4] E. MALLARD u. H. LE CHATELIER, C. R. **93.** 962. 1014. 1076. 1881.

Digitized by Google

geben hat, ebenfalls sehr nahe übereinstimmend und zwar gleich 4,9. Ferner ergab sich, daß die Molekularwärme mit wachsender Temperatur zunimmt[1], wie MALLARD und LE CHATELIER unter Benutzung der Versuchsresultate von SARRAU und VIEILLE mit Sicherheit nachweisen konnten, und zwar auch für die oben genannten Gase, bei denen eine Zunahme bis 200° von REGNAULT bezw. E. WIEDEMANN nicht nachweisbar war. Bezeichnet man die Molekularwärmen bei t^0 mit $m \cdot c_t$, so ergab sich unter Zugrundelegung der Messungen von REGNAULT und WIEDEMANN für die Molekularwärme bei konstantem Volumen für N_2, O_2, H_2 und CO

$$m \cdot c_t = 4{,}76 + 0{,}00244\,t \quad .$$

Nach dieser Formel wird die mittlere Molekularwärme zwischen Null und 100° gleich 4,88, und zwischen Null und 200° gleich 5,00.

Für Kohlensäure und Wasserdampf ebenfalls bei konstantem Volumen finden dieselben Forscher

Kohlensäure . . . $m \cdot c_t = 6{,}50 + 0{,}00774\,t$,
Wasserdampf . . $m \cdot c_t = 5{,}78 + 0{,}00572\,t$.

Die Formel für Kohlensäure läßt eine genauere Vergleichung zu, indem einerseits die Abhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck durch Versuche von REGNAULT und E. WIEDEMANN bekannt ist und andererseits das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei Null und 100° durch WÜLLNER bestimmt wurde. Ferner ist durch die schon erwähnten Versuche von BERTHELOT und VIEILLE für Kohlensäure die Formel

$$m \cdot c_t = 19{,}1 + 0{,}0030\,(t - 2000)$$

aufgestellt, die für Temperaturen über 2000° gilt. Aus der folgenden Tabelle ist das Vergleichsresultat zu ersehen:

Temperatur	Molekularwärme $m \cdot c_t$ der Kohlensäure bei konstantem Volumen		
	Nach Beobachtungen von E. WIEDEMANN u. WÜLLNER (vgl. Tabelle p. 232)	Nach der Formel von MALLARD u. LE CHATELIER	Nach der Formel von BERTHELOT u. VIEILLE
0°	6,54	6,50	—
100	7,48	7,27	—
2000	—	21,98	19,1
3000	—	29,72	22,1

Wie man sieht, sind in den höheren Temperaturen die Differenzen recht bedeutend, während in den niedrigeren Temperaturen die Resultate sich gut anschließen.

LE CHATELIER hat bemerkt, daß die Molekularwärmen mit abnehmender Temperatur sich dem gleichen Grenzwert nähern, und die Hypothese aufgestellt, daß beim absoluten Nullpunkt (— 273°) die Molekularwärmen der Gase einander gleich seien.[2] Aus den obigen Formeln erhält man bei der Temperatur — 273° für die Molekularwärmen bei konstantem Volumen:

	$c \cdot m_{-273}$
Gase H_2, N_2, O_2, CO . .	4,10
Kohlensäure	4,39
Wasserdampf	4,22

[1] E. MALLARD u. H. LE CHATELIER, Séanc. Soc. de Phys. 1888. p. 308. Vgl. auch VIEILLE, C. R. **96.** 1358. 1883; sowie BERTHELOT u. VIELLE, ibid. **98.** 545 u. s. w. 1884. — [2] H. LE CHATELIER, ibid. **104.** 1780. 1887; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 456. 1887.

Digitized by Google

Ferner wurde von CHATELIER die entsprechende Beziehung für die Molekularwärmen bei konstantem Druck aufgestellt, sodaß

$$m \cdot c_p = 6{,}5 + a\,T$$

die Molekularwärme bei konstantem Druck wiedergibt. Es bedeutet hier T die absolute Temperatur und a eine Konstante, welche für die Gase H_2, N_2, O_2, CO den gleichen Wert 0,0008 hat, für die anderen Gase aber verschiedene Werte besitzt. Diese Werte von a sind um so größer, je zusammengesetzter das Molekül ist. Die Formel wurde an E. WIEDEMANNS Beobachtungen, die sich auf die spezifischen Wärmen und deren Abhängigkeit von der Temperatur beziehen, geprüft. Die genannten Beobachtungen liefern in den meisten Fällen die mittlere spezifische Wärme in zwei Temperaturintervallen, etwa zwischen 25 und 100° und zwischen 25 und 200°. Es wurde nun die Konstante a so bestimmt, daß diese Beobachtungen möglichst dargestellt wurden, was gut gelang Für Äther ($C_4H_{10}O$) hatte die Konstante a den größten Wert, nämlich 0,0736.

Die obige Beziehung, nach welcher beim absoluten Nullpunkt die Molekularwärmen der verschiedenen Gase und Dämpfe den gleichen Wert haben sollen, hat wenig innere Wahrscheinlichkeit; mit dem DULONG-PETITschen Gesetz, nach welchem die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen sein müßte, steht die Beziehung in direktem Widerspruch. Wenn nun auch das DULONG-PETITsche Gesetz sich für Gase nicht bestätigt findet, so ist es doch unwahrscheinlich, daß für die Gase eine Beziehung bestehen sollte, auf die der Bestand des Moleküls ganz ohne Einfluß ist. Dazu kommt aber noch ein schwer wiegender Umstand. Nach der obigen Formel wächst die Molekularwärme stetig mit wachsender Temperatur, und der kleinste Wert, den die Molekularwärme bei konstantem Druck überhaupt annehmen kann, ist 6,5. Beim Quecksilberdampf wird aber die Molekularwärme bei konstantem Druck in Temperaturen über 0° gleich $200 \times 0{,}0245 = 4{,}9$. Dieser Wert zu klein gegenüber der obigen Beziehung; wenn man daher nicht annehmen will, daß die spezifische Wärme des Quecksilberdampfes entgegen dem Verhalten aller anderen Gase und Dämpfe mit wachsender Temperatur abnimmt, so läßt sich das experimentell gesicherte Resultat über den Quecksilberdampf mit der obigen Beziehung nicht vereinigen.

Digitized by Google

Wärmestrahlung.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1904 berücksichtigt.)

I. Nachweis der Wärmestrahlung. — Meßinstrumente.

1. Ein warmer Körper, der sich in einer kälteren Umgebung befindet, wird erfahrungsgemäß allmählich immer kälter, auch wenn er nicht durch Leitung oder Konvektion Wärme abgibt. Diese Abkühlung findet statt durch Wärmestrahlung. Durch die Wärmestrahlung, die von dem warmen Körper ausgeht, werden gewisse (absorbierende) Körper erwärmt, während wieder andere (diathermane) Körper die Strahlung durch sich hindurchlassen. Der Unterschied zwischen der Wärmeabgabe durch Leitung und durch Strahlung besteht darin, daß erstere langsam von Schicht zu Schicht der Körper geschieht und daß bei ihr keine folgende Schicht erwärmt werden kann, ohne daß die vorhergehende erwärmt ist, während bei der Wärmestrahlung die durchlassenden Schichten gar nicht erwärmt werden, sondern nur die absorbierenden. Daher geschieht auch die Wärmeabgabe durch Strahlung bei gleicher Entfernung der emittierenden und absorbierenden Körper rascher als durch Leitung, ja sogar für die gewöhnlich in Anwendung kommenden Entfernungen momentan. Am deutlichsten geht dieser Unterschied hervor aus einem Versuch von PREVOST.[1] Dieser brachte an dem Rohre eines Springbrunnens zwei $2^{1}/_{2}$ mm weite Öffnungen an, so daß er zwei Wasserstrahlen von dieser Dicke erhielt. Wenn vor den einen eine Kerze, hinter den anderen ein Luftthermometer gestellt wurde, so wurde letzteres momentan beeinflußt. Es ergibt sich daraus, daß die Wärmestrahlung nicht durch die körperlichen Moleküle vermittelt wird, sondern durch den Äther, daß sie also ein Vorgang derselben Art ist, wie die Lichtstrahlung. Es sind die Lichtstrahlen zugleich Wärmestrahlen und man bezeichnet nur speziell als Wärmestrahlen diejenigen, welche größere Wellenlänge haben als die sichtbaren Lichtstrahlen.

Zur Erkennung und Messung der Wärmestrahlen muß man, da diese unsere Sinne nicht direkt affizieren (nur, wenn sie sehr intensiv sind, beeinflussen sie unser Wärmegefühl), besonders empfindliche Apparate anwenden. Diese beruhen darauf, daß sie die Wärmestrahlen absorbieren, dadurch erwärmt werden und durch diese Erwärmung gewisse Veränderungen erleiden, welche nun sichtbar und meßbar sind.

a) Meßinstrumente.

2. Das zunächst angewendete Mittel ist das Thermometer, welches jedoch in der Form des gewöhnlichen Quecksilber- oder Luftthermometers nur für starke Strahlungen angewendet werden kann, während es für sehr schwache Strahlungen,

---

[1] P. PREVOST, Journ. de Phys. **38.** 1791.

Digitized by Google

die die Substanz des Thermometers nur um Tausendstel bis Millionstel eines Grades oder noch weniger erwärmen, zu unempfindlich ist.

Empfindlicher ist schon das Differentialluftthermometer, welches aus zwei mit Luft von gleichem Drucke gefüllten Kugeln besteht, die durch ein U-förmiges Rohr miteinander verbunden sind, welches einen Tropfen Schwefelsäure in seinem horizontalen Teile enthält. Wird die eine Kugel der Wärmestrahlung ausgesetzt, so dehnt sich die Luft in ihr durch Erwärmung aus und treibt den Schwefelsäurefaden vor sich her.

3. Das zweite Mittel zur Untersuchung der Wärmestrahlung geben die Thermoelemente. In Verbindung mit einem sehr empfindlichen Galvanometer gestatten sie, außerordentlich geringe Erwärmungen zu erkennen und zu messen. Bis zum Anfang der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurden die Wärmestrahlungsuntersuchungen durchweg mit der Thermosäule angestellt. Man hat bei ihnen auch den Vorteil gegenüber dem Luftthermometer, daß man je nach Bedarf entweder ausgedehnte (Flächen-) Thermosäulen oder schmale, lineare Elemente benutzen kann. Letztere eignen sich insbesondere zur Untersuchung der Wärmewirkung in den Spektren. Je empfindlicher das Galvanometer ist, das mit dem Thermoelement verbunden ist, um so empfindlicher wird die Messung nach dieser Methode. Zu den Versuchen über Wärmestrahlung hat zuerst MELLONI[1], eine bequeme Anordnung verwandt, indem er alle notwendigen Apparate auf einer Bank vereinigte. Auf derselben steht gewöhnlich eine Lampe als Wärmequelle, dann ein zurückschlagbarer doppelwandiger Metallschirm, dann ein Tischchen, auf welches durchstrahlbare oder absorbierende Substanzen, Prismen, Gitter u. s. w. gestellt werden können, darauf ein Schirm mit einem Loche, der durch eine drehbare Scheibe mit Löchern verschiedener Größe verschiedene Diaphragmen ergibt, endlich die Thermosäule, die mit dem Galvanometer verbunden ist. In derselben Weise können noch mehrere Apparate auf einer derartigen Bank angebracht werden.

Die Thermosäulen werden gewöhnlich aus vielen Wismut- und Antimonelementen zusammengesetzt, was für ausgedehntere Flächenthermosäulen auch jetzt noch am zweckmäßigsten ist, da ihre elektromotorische Kraft bei gleicher Temperaturdifferenz weitaus die größte von allen Metallkombinationen ist.[2] Mit wachsender Empfindlichkeit des angewendeten Galvanometers, das zu dem Zweck astatisch gemacht wird, wächst auch die Empfindlichkeit der Thermosäule. Nachteilig wirkt bei großer Empfindlichkeit des Galvanometers erstens die verhältnismäßig langsame Erwärmung der Thermosäule infolge ihrer nicht unbedeutenden Metallmassen, zweitens der Umstand, daß die Vorder- und Hinterfläche auch bei Wegfall aller Strahlungen gewöhnlich Temperaturdifferenzen haben, die noch dazu ganz unregelmäßig sind.

Aus diesen Gründen wurde die Thermosäule, seitdem LANGLEY das Bolometer in die Praxis eingeführt hatte, fast vollständig für feine Strahlungsmessungen verlassen. Doch hat RUBENS[3], nachdem er seine früheren Arbeiten auch mit dem Bolometer ausgeführt hatte, der linearen Thermosäule eine Form gegeben, in welcher sie die oben erwähnten Mängel nicht zeigt und an Empfindlichkeit das Bolometer sogar übertrifft.[4] Es ist das eine lineare Thermosäule aus 20 Elementen, die aus Eisen und Konstantan bestehen. Da man sehr feine Drähte anwenden wollte, konnten Wismut und Antimon nicht gebraucht werden. Die Lötstellen, von denen 20 der Strahlung ausgesetzt werden, befinden sich in einem engen metallischen Gehäuse von kleinem Volumen, in welchem eine nahezu kon-

---

[1] M. MELLONI, POGG. Ann. **35.** 112. 1835. — [2] Über eine Anordnung der Thermosäule für Strahlungsversuche s. C. C. HUTCHINS, SILL. Journ. (3) **34.** 466. 1887. — [3] H. RUBENS, Ztschr. f. Instrumentenk. **18.** 65. 1898. — [4] Eine theoretische Vergleichung der Empfindlichkeit der Thermosäule und des Bolometers gibt C. H. POCKLINGTON, Proc. Cambr. Phil. Soc. **10.** 66. 1899.

Digitized by Google

stante Temperatur herrscht. Die Länge der Thermosäule ist 18 mm, der Widerstand 3,5 Ohm. Mit einem Panzergalvanometer von der Empfindlichkeit $1,4 \cdot 10^{-10}$ Ampère bei 14 Sekunden Schwingungsdauer entspricht 1 mm Ausschlag einer Temperaturerhöhung von $1,1 \cdot 10^{-6}$ Grad.[1] Die Einschließung der Thermosäule in einen Raum, der von drei Seiten durch spiegelnde Metallflächen begrenzt ist, erteilt ihr nahezu die Eigenschaft eines schwarzen Körpers.[2]

Eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Thermoelemente kann noch dadurch hervorgebracht werden, daß man sie in einen ziemlich stark evakuierten Raum bringt (Vakuumthermoelemente). Nach LEBEDEW[3] bleibt die Empfindlichkeit eines Thermoelements zwischen 760 mm und 5 mm Druck unverändert, steigt aber bei Evakuierung bis auf 0,01 mm auf das Siebenfache bei geschwärzten und auf das Fünfundzwanzigfache bei ungeschwärzten Thermoelementen. Höhere Evakuierung bringt keinen wesentlichen Vorteil. Bei der Anwendung dieser Vakuumthermoelemente für ultrarote Strahlung müßten, um die Absorption der Glashülle für diese Strahlung zu vermeiden, geeignete Anordnungen getroffen werden.

4. Das am meisten für Messungen der Wärmestrahlung angewendete Instrument ist das Bolometer, welches große Empfindlichkeit und ziemlich bequeme Anwendbarkeit besitzt. Das Bolometer beruht darauf, daß die Wärmestrahlen auf einen dünnen Draht fallen, diesen erwärmen und dadurch seinen elektrischen Widerstand ändern. Da man elektrische Widerstände und deren Änderungen sehr genau messen kann, so hat man dadurch ein Mittel, die kleinsten durch Wärmestrahlung hervorgebrachten Temperaturänderungen zu messen. Diese Methode wurde zuerst vorgeschlagen von SVANBERG[4], dessen Priorität von BAUR[5] hervorgehoben wurde. Sie kam jedoch in allgemeine Anwendung erst durch die Arbeiten von LANGLEY. Nach fast ein Jahr dauernden Vorversuchen richtete LANGLEY[6] das Bolometer als Meßinstrument in folgender Weise ein.

Durch zwei dünne Bleche aus Stahl, Platin oder Palladium wurden zwei gleiche Ströme geschickt, die durch die beiden Spulen eines Differentialgalvanometers gehen. Wird das eine Blech durch Strahlung erwärmt, so ändert sich sein Widerstand und man mißt diesen durch den Ausschlag des Galvanometers. Die Empfindlichkeit des Instruments sollte hierbei schon bis auf $^1/_{50000}{}^0$ F. gehen. SVANBERG hatte bereits vorgeschlagen, die Bolometerdrähte in einen Zweig einer WHEATSTONEschen Brücke einzuschalten. Dies tat dann zunächst BAUR[7] wieder. Sein Apparat war schon bedeutend empfindlicher als die Thermosäule. Mit 1 Daniell erhielt er einen Ausschlag von 400 sec, wenn er dem Bolometerblättchen (dessen Widerstand etwa 3,5 Ohm war) die berußte Seite eines auf 100^0 erwärmten LESLIEschen Würfels im Abstand von 1 m gegenüberstellte. Eine ähnliche Anordnung benutzte SCHNEEBELI[8], der als Bolometerwiderstand ein Gitter aus dünnem Stanniol anwandte, welches mit Platinchlorid geschwärzt war, wie es BAUR zuerst angegeben hatte. Ähnlich ist auch die erste Anordnung des Bolometers von ÅNGSTRÖM.[9] Für elektrische Messungen wurde das Bolometer passend eingerichtet von PAALZOW und RUBENS.[10] Verbesserungen an der Anordnung der Bolometer wurde von ROBERT VON HELMHOLTZ[11], LUMMER und KURLBAUM[12] angebracht. Die letzteren lieferten auch eine ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchung des Bolometers.

---

[1] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, WIED. Ann. **65.** 244. 1898. — [2] Vgl. F. PASCHEN, WIED. Ann. **60.** 722. 1897. — [3] P. LEBEDEW, DRUDES Ann. **9.** 209. 1902. — [4] A. F. SVANBERG, POGG. Ann. **84.** 411. 1857. — [5] C. BAUR, WIED. Ann. **19.** 12. 1883. — [6] S. P. LANGLEY, Proc. Am. Acad. of arts and Sc. **16.** 1881; Beibl. **5.** 191. Über die Entwickelung des Bolometers s. S. P. LANGLEY, SILL. Journ. **5.** 241. 1898. — [7] C. BAUR, l. c. — [8] H. SCHNEEBELI, WIED. Ann. **22.** 430. 1884. — [9] K. ÅNGSTRÖM, ibid. **26.** 256. 1885. — [10] A. PAALZOW u. H. RUBENS, ibid. **37.** 529. 1889. — [11] R. v. HELMHOLTZ, Verh. phys. Ges. Berlin **7.** 71. 1889. — [12] O. LUMMER u. F. KURLBAUM, WIED. Ann. **46.** 204. 1892; Verh. phys. Ges. Berlin. 14. Juni 1893.

Digitized by Google

5. Die Empfindlichkeit einer bolometrischen Meßvorrichtung, die man übrigens stets sofort experimentell bestimmen kann[1], ist durch das eigentliche Bolometer und durch das benutzte Galvanometer bedingt. Für das Galvanometer nehmen die Verfasser an, es sei astatisch, habe vier Rollen hintereinander geschaltet von 1 Ohm Widerstand; das Magnetsystem sei astasiert bis zur Schwingungsdauer von 10″. Durch die Rollen fließe ein Strom von 10^{-6} Ampère. Der Abstand von Spiegel und Skala sei 1 m. Dann soll unter normaler Empfindlichkeit die Anzahl Skalenteile verstanden werden, welche bei Stromschluß oder Öffnung hervorgerufen werden. Die Empfindlichkeit ist dabei proportional der Wurzel aus dem Widerstand der Galvanometerrollen.

Ist J der von der Batterie kommende Hauptstrom bei der WHEATSTONEschen Brücke, α eine kleine prozentische Widerstandsänderung in einem Zweige, so ist der Strom im Galvanometer (in der Brücke)

$$i = \frac{J\alpha}{8} \quad .$$

Der Ausschlag $\mathfrak{A}$ des Galvanometers ist

$$\mathfrak{A} = i\,\mathfrak{E}\sqrt{W} \quad ,$$

wo $\mathfrak{E}$ die normale Empfindlichkeit, W der Widerstand des Galvanometers ist. Ist nun die Widerstandsänderung α hervorgebracht durch Bestrahlung eines Bolometerwiderstands, so ist

$$\alpha = \varepsilon t a \quad ,$$

wo ε der Temperaturkoeffizient des Metalls, t die durch Strahlung hervorgerufene Temperaturdifferenz, a der bestrahlte Teil des Zweigwiderstands ist.

Nun ist

$$t = \frac{f_1(A) f_3(F)}{f_2(E) f_4(\mathfrak{W})} \quad ,$$

wo $f_1 f_2 f_3 f_4$ Funktionen sind, welche mit ihren Argumenten wachsen und worin bedeuten

A das Absorptionsvermögen der bestrahlten Oberfläche,
E das Emissionsvermögen der gesamten Oberfläche,
F die Oberfläche des Bolometers,
$\mathfrak{W}$ die Wärmekapazität desselben.

Es ergibt sich so

$$\mathfrak{A} = \tfrac{1}{8} J \varepsilon a \mathfrak{E}\sqrt{W}\,\frac{f_1(A) f_3(F)}{f_2(E) f_4(\mathfrak{W})}$$

und man findet als Bedingungen für ein empfindliches Bolometer folgende:

Es werde möglichst groß:

1. der Hauptstrom J,
2. der Temperaturkoeffizient ε,
3. der bestrahlte Teil a des Bolometerzweiges,
4. der Widerstand W des Bolometers,
5. der Absorptionskoeffizient A der bestrahlten Fläche,
6. die bestrahlte Oberfläche F.

Es werde möglichst klein:

7. das Emissionsvermögen E der Gesamtoberfläche,
8. die Wärmekapazität $W = V s_g s_w$, also

[1] K. ÅNGSTRÖM, Öf. Svensk. Vet. Ak. Förh. 1888. p. 379. Nr. 6.

Digitized by Google

a) das Volumen V des Bolometers,
b) das spezifische Gewicht s_g,
c) die spezifische Wärme s_w.

Wenn das Metall des Bolometers vorgeschrieben ist, so ist statt 8 zu setzen:

8. die Dicke des Metalls werde möglichst klein.

Beim praktischen Arbeiten mit dem Bolometer zeigt sich, daß die Nadel des Galvanometers gewöhnlich in fortdauernder Wanderung begriffen ist. Dies beruht darauf, daß die Temperaturerhöhungen der verschiedenen Zweige der WHEATSTONEschen Brücke verschieden sind. Es ergibt sich also als Bedingung:

9. die verschiedenen Zweige der Brücke müssen in bezug auf die Widerstände in jeder Beziehung gleich gemacht werden.

Die unregelmäßigen Schwankungen der Galvanometernadel entstehen durch die unregelmäßigen Luftströmungen. Um dies möglichst klein zu machen, ergeben sich die weiteren Bedingungen:

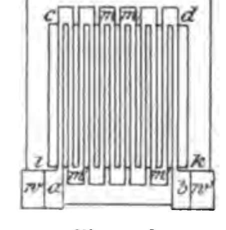
10. die Luftströmungen um das Bolometer müssen einen regelmäßigen Verlauf nehmen,
11. das Bolometer bestehe aus vielen langen und schmalen Streifen.

6. Diese elf Bedingungen[1] lassen sich nicht nach den früheren Herstellungsmethoden der Bolometer erfüllen, indem man etwa Drähte nimmt oder sie zu dünnen Blechen aushämmert. Wohl aber werden diese Bedingungen durch folgende Herstellungsweise eines Flächenbolometers von LUMMER und KURLBAUM erfüllt. Ein Platinblech wird mit einem etwa zehnmal so dicken Silberblech zusammengeschweißt und ausgewalzt. Die Dicke der Platinschicht läßt sich dabei aus den Flächendimensionen stets berechnen. Die Verfasser begnügten sich mit einer Dicke der Platinschicht von 1 μ (= 0,001 mm), doch können noch wesentlich dünnere Bleche, bis zu 0,3 μ Dicke hergestellt werden.

Aus einem solchen Platinsilberblech werden dann mit der Teilmaschine zwölf parallele Streifen herausgeschnitten, wie Figur 47 zeigt, welche 32 mm lang, 1 mm breit sind und einen Abstand von 1,5 mm haben. Dieses Blech wird dann, wie Figur 48 zeigt, auf einen Schieferrahmen *cdki* aufgeklebt und die Enden *a* und *b* an Kupferstreifen *w w* für die Stromleitung angelötet. Dann erst wird durch Salpetersäure das Silber abgeätzt. Das so hergestellte Bolometer wird kalt berußt, wodurch erreicht wird, daß sich sein Widerstand nicht mehr wesentlich ändert.[2] Aus einer Anzahl so hergestellter Bolometer werden vier herausgesucht, deren Widerstand möglichst gleich (60 Ohm) ist. Diese werden nach Figur 49 zur WHEATSTONEschen Brücke angeordnet. Von der Batterie B geht der Strom zu einem Widerstand W, dann zu der Kupferplatte $K_{3,4}$, durchläuft dann die beiden Bolometer 3 und 4 nach $K_{1,3}$ und $K_{2,4}$, von denen aus das Galvanometer G abgezweigt wird. Von diesen Punkten geht der Strom durch die Bolometer 1 und 2 nach K_1 und K_2. Zwischen K_1 und K_2 ist ein Rheochord rr' zur vollständigen Abgleichung der Brücke eingeschaltet. Vom



Figur 47.



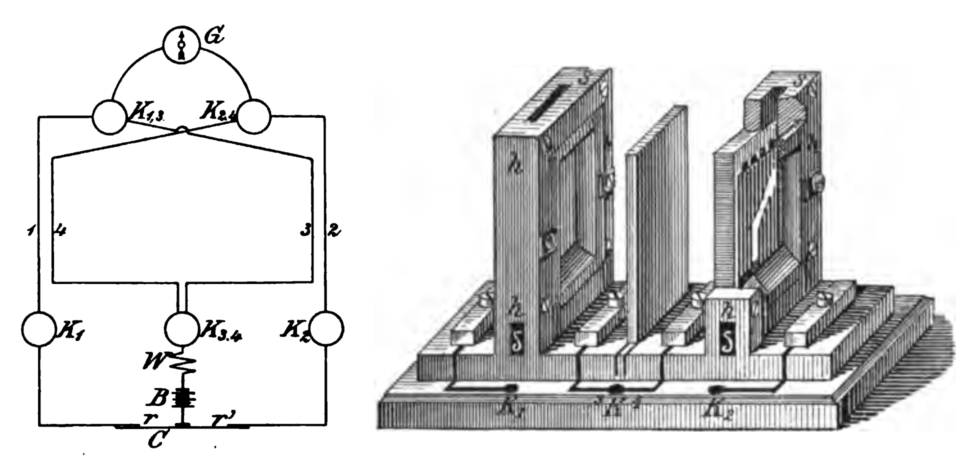
Figur 48.

[1] s. a. H. F. RAID, SILL. Journ. (3) **35.** 160. 1888. — [2] Über die Berußung von Bolometern, Thermosäulen u. s. w. siehe außer dieser Arbeit noch: O. LUMMER u. F. KURLBAUM, Verh. phys. Ges. Berlin, 14. Juni 1895. F. PASCHEN, WIED. Ann. **48.** 278. 1895. G. CROVA und COMPAN, C. R. **126.** 707. 1898. E. VILLARI, Nuov. Cim. (4) **11.** 436. 1900; Phys. Ztschr. **2.** 87. 1900. F. KURLBAUM, ibid. **2.** 147. 1900. E. VILLARI, ibid. **2.** 291. 1901. K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **36.** 715. 1893; Öf. Svensk. Vet. Akad. Förh. **55.** 283. 1898; Beibl. **23.** 97. 1899.

Digitized by Google

Quecksilberkontakt C des Rheochords geht der Strom zur Batterie B zurück. Das fertige Bolometer zeigt Figur 50. Je zwei solcher Schieferrahmen sind in einem Hartgummistativ h und h' befestigt, so daß die Streifen des einen vor den Zwischenräumen des anderen sich befinden. Zwischen den Stativen befindet sich eine geschwärzte Metallplatte g.

Der Strom darf bei diesem Bolometer 0,04 Ampère in jedem Zweige erreichen. Die Trägheit des Bolometers ist so gering, daß jede durch Strahlung



Figur 49. Figur 50.

hervorgebrachte Widerstandsänderung in 4 Sekunden beendigt ist. Eine kleine Glühlampe von drei Kerzen Stärke, welche im Abstand von 1 m vor zwei Zweigen des Bolometers stand, gab im Mittel einen Ausschlag von 414,8 sec mit den größten Abweichungen von $\pm$ 0,3 sec. Dieser Ausschlag entspricht einer Temperaturerhöhung eines Bolometerzweiges von $0{,}15^0$ C. Ein Hefnerlicht bringt in demselben Abstand eine Temperaturerhöhung von $0{,}038^0$ hervor.

Für das Linearbolometer rühren Konstruktionen und Untersuchungen her von LANGLEY[1], ÅNGSTRÖM[2], RUBENS[3], W. H. JULIUS[4], R. v. HELMHOLTZ[5], PASCHEN[6], EDELMANN.[7]

R. v. HELMHOLTZ findet, daß es für ein Linearbolometer von Wichtigkeit ist; 1. den Widerstand der vier gleichen Brückenzweige möglichst groß zu wählen, selbst bei beliebigem Galvanometerwiderstand.

2. Diesen Widerständen die Form von geschwärzten Streifen zu geben.

3. Den Bolometerstreifen möglichst der ganzen Länge nach bestrahlen zu lassen.[8]

Was die Empfindlichkeit der bolometrischen Messungen betrifft, so hängt sie wesentlich von der Empfindlichkeit des Galvanometers ab. Das empfindlichste Galvanometer für diesen Zweck ist von PASCHEN[9]; mittels desselben gelingt es, Temperaturänderungen eines Bolometerzweiges von der Ordnung ein Zehnmillionstel Grad Celsius wahrzunehmen.

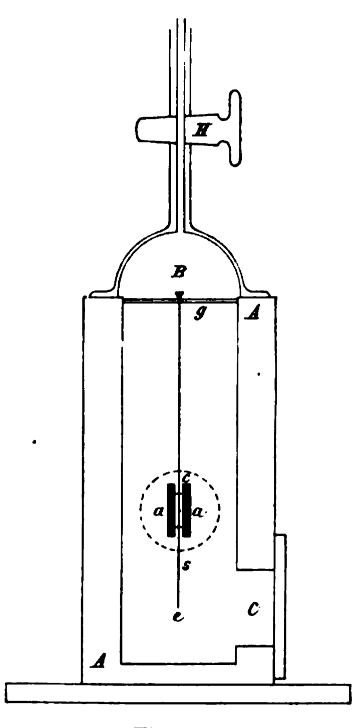
---

[1] S. P. LANGLEY, Beibl. **5.** 191. 1881. — [2] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **36.** 719. 1889. — [3] H. RUBENS, ibid. **37.** 249. 1889. — [4] W. H. JULIUS, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin, L. Simion, 1890. — [5] R. v. HELMHOLTZ. Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin, L. Simion, 1890; Verh. phys. Ges. Berlin **7.** 71 bis 73. 1889. — [6] F. PASCHEN, WIED. Ann. **48.** 272. 1893. — [7] M. TH. EDELMANN, Elektrotechn. Ztschr. **15.** 81. 1894. — [8] Allgemeines über Messungen mit dem Bolometer siehe G. CROVA, Ann. Chim. Phys. (6) **29.** 137. 1892. — [9] F. PASCHEN, WIED. Ann. **48.** 279. 1893.

Digitized by Google

7. Zur Bestimmung der absoluten Größe der Strahlung hat ÅNGSTRÖM[1] die Bolometermethode in der Weise angewendet, daß er zwei gleiche geschwärzte Metallstreifen anwendet, von denen der eine durch Bestrahlung, der andere durch einen Strom von meßbarer Stärke um gleich viel, wie der erste erwärmt wird, so daß, wenn vorher elektrisches Gleichgewicht vorhanden war, es nach der Bestrahlung wieder hergestellt wird (Kompensationpyrheliometer). Die Gleichheit der Temperatur wird von ÅNGSTRÖM durch ein Thermoelement konstatiert. KURLBAUM[2] hat dieselbe Methode schon vorher in anderer Form angewendet, nachdem R. v. HEMHOLTZ[3] auf verschiedenfache, aber schwierige Weise eine solche Bestimmung erstrebt hatte.

8. Auch das CROOKESsche Radiometer läßt sich zu einem empfindlichen Meßapparat für Wärmestrahlen umformen. Nach dem Vorgang von PRINGSHEIM[4] hat NICHOLS[5] dem Radiometer für derartige Messungen eine Form gegeben, die aus Figur 51 ersichtlich ist. In einem Gehäuse *A* aus Rotguß, durch eine Glasglocke *B* geschlossen und mittels des Hahnes *H* mit der Quecksilberpumpe in Verbindung und evakuiert, hängt an einem Quarzfaden *gc* das drehbare System, bestehend aus zwei berußten Glimmerstreifen *aa*, die durch Glasfäden miteinander verbunden sind und an einem Glasfaden einen Spiegel bei *e* tragen. Dieser wird durch ein Fenster bei *C* beobachtet, während durch ein rundes Flußspatfenster die Strahlen auf die eine oder die andere Glimmerplatte geworfen werden können. Die Ausschläge sind der zugeführten Strahlungsenergie proportional und die Empfindlichkeit ist so groß, daß eine Kerze in $1\,^1/_3$ m Entfernung mehr als 2100 sc Ausschlag an einer ebenso weit entfernten Skala geben würde.[6] Daß bei der Anwendung des Radiometers die Strahlen durch ein Fenster gehen müssen, wobei sie Absorption erfahren, macht das Instrument für manche Zwecke weniger geeignet.



Figur 51.

9. Ein anderes Instrument zur Untersuchung der Wärmestrahlung wurde von BOYS[7] unter dem Namen Radiomikrometer konstruiert. Ein geschlossenes Thermoelement, möglichst leicht, wird in ein kräftiges Magnetfeld durch unifilare oder bifilare Aufhängung gebracht. Wird die eine Lötstelle durch Strahlung erwärmt, so bewirkt der entstehende Thermostrom eine Ablenkung des ganzen Systems, die durch Spiegel und Skala gemessen wird. Mit diesem Instrument hat BOYS Messungen der Mondstrahlung vorgenommen.[8] Das Instrument kann aber noch empfindlicher gemacht werden, als in der BOYSschen Form, wobei

---

[1] K. ÅNGSTRÖM, N. Arch. Soc. Ups. 1893. p. 1; Beibl. **18.** 556. 1894. Ausführlich mit Messungen in WIED. Ann. **67.** 633. 1899. — [2] F. KURLBAUM, Ztschr. f. Instrumentenk. 1893. p. 120; WIED. Ann. **51.** 591. 1894; **61.** 417. 1897; **65.** 746. 1898. — [3] R. v. HELMHOLTZ, l. c. — [4] E. PRINGSHEIM, WIED. Ann. **18.** 32. 1883. — [5] E. F. NICHOLS, ibid. **60.** 400. 1897. — [6] Einige Verbesserungen an diesem Apparat hat F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. **14.** 136. 1901, angebracht. Andere Anordnungen des Radiometers als Meßapparat siehe SEGNY, Ztschr. f. Instrumentenk. **13.** 430. 1893. G. S. JSHAM, SILL. Journ. **6.** 168. 1898. — [7] C. V. BOYS, Proc. Roy. Soc. **42.** 189. 1887; Phil. Trans. **180.** 159—186. 1889. — [8] C. V. BOYS, Proc. Roy. Soc. **47.** 480. 1890.

Digitized by Google

hauptsächlich erschütterungsfreie Aufstellung (durch die JULIUSsche Aufhängung) notwendig ist.[1] PASCHEN[2] hat eine dreimal größere Empfindlichkeit erreicht. Der Steigerung der Empfindlichkeit wird eine Grenze dadurch gesetzt, daß die angewandten Metalle nicht magnetisch indifferent gemacht werden können. Das Instrument ist übrigens an einen festen Platz gebunden, was für manche Zwecke ein Nachteil ist.

10. Ein Mikroradiometer hat H. F. WEBER[3] vorgeschlagen. In einem Rohre befindet sich in der Mitte Quecksilber, an den Enden eine Lösung von Zinkvitriol, dahinter abgeschlossene Luft. Wird diese erwärmt, so wird die Zinkvitriollösung in die Kapillare getrieben. Dadurch wird der elektrische Widerstand dieses Systems, das einen Zweig einer WHEATSTONEschen Brücke bildet, stark erhöht und diese Widerstandsvermehrung ist caet. paribus ein Maß für die zugeführte oder zugestrahlte Wärme.

b) Identität von Licht- und Wärmestrahlen.

11. Da die Wärmestrahlen sich nicht durch Vermittelung der ponderabeln Körper fortpflanzen, und da die Geschwindigkeit, mit der die Wärmestrahlung vor sich geht, eine für die gewöhnlichen Hilfsmittel unmeßbar große ist, so wurde schon sehr bald, nachdem das Studium der Wärmestrahlung begonnen wurde, die Ansicht aufgestellt, daß die Wärmestrahlung ebenso durch den Lichtäther vermittelt werde, wie die Lichtstrahlung, eine Ansicht, die zwar zuerst vielfach bestritten wurde, aber schließlich siegreich blieb.[4] Die Beweise dafür sind im wesentlichen folgende.

1. Die Wärmestrahlen breiten sich von der Wärmequelle geradlinig aus. Daher sind die Intensitäten derselben in verschiedenen Abständen von der Wärmequelle den Quadraten dieser Abstände umgekehrt proportional. Dies wurde direkt zunächst von LAMBERT[5], dann von MELLONI[6] bewiesen, von letzterem, indem er die Wärmestrahlung einer glühenden Spirale durch eine Thermosäule maß, die in den Abständen $d = 100$, 70, 60 von der Spirale stand. Die zugehörigen Ablenkungen der Galvanometernadel (bereits reduziert) waren $J = 10{,}34$; 21,10; 28,70, woraus folgt, daß Jd^2 konstant ist, nämlich in den drei Versuchen 10340,0; 10339,0; 10342,8.

2. Die Wärmestrahlung folgt bei festen, strahlenden Körpern dem LAMBERTschen Kosinusgesetz wie die Lichtstrahlung.[7]

3. Die einzelnen Farben im Spektrum haben außer ihrer Lichtwirkung auch eine erwärmende Wirkung auf die Thermosäule oder das Bolometer und zwar in verschiedenen Partien des Spektrums verschiedene.

4. Die Wärmestrahlen folgen denselben Gesetzen der Reflexion und Brechung wie die Lichtstrahlen.

5. Die Wärmestrahlen folgen denselben Gesetzen der Interferenz und Beugung wie die Lichtstrahlen. Diese Versuche sind ebenso entscheidend für die Wellennatur der Wärmestrahlen, wie sie es für die Wellennatur der Lichtstrahlen sind.

6. Die Wärmestrahlen werden in ähnlicher Weise von den Körpern teils absorbiert, teils durchgelassen wie die Lichtstrahlen.

7. Die Wärmestrahlen zeigen ebenso Dispersion wie die Lichtstrahlen.

---

[1] W. H. JULIUS, Beibl. **20.** 27. 1895. — [2] F. PASCHEN, WIED. Ann. **48.** 275. 1893; siehe auch W. E. WILSON und P. L. GRAY, Phil. Trans. **185.** 361. 1894. — [3] H. F. WEBER, Arch. de Genève **18.** 347. 1887. — [4] Siehe die ausführlichen Berichte über diese Frage in B. POWELL, Reports on the present state of our knowledge of radiant heat. Annual report of the board of the regents of Smithsonian Institut for the year 1859. Washington 1860. — [5] A. LAMBERT, Pyrometrie. — [6] M. MELLONI, POGG. Ann. **39.** 31. 1836; **57.** 300. 1842. — [7] M. MELLONI, ibid. **65.** 101. 1845.

Digitized by Google

8. Die Wärmestrahlen lassen sich auf dieselbe Weise polarisieren wie die Lichtstrahlen. Dies ist der Beweis, daß die Wärmestrahlen ebenso transversale Wellenbewegungen sind, wie die Lichtstrahlen.

9. Die Wärmestrahlen zeigen in geeigneten Körpern ebenso die Drehung der Polarisationsebene wie die Lichtstrahlen, sie zeigen auch die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene.

Die Literatur über den Streit, ob Wärmestrahlen und Lichtstrahlen identisch sind, hat jetzt nur noch historischen Wert. Die hauptsächlichsten Arbeiten darüber sind folgende: M. MELLONI, C. R. **22.** 641. 1846. — G. TREVELYAN, Mech. Mag. **54.** 208. 1851. — B. POWELL, Phil. Mag. (4) **3.** 535. 1852. — K. ÅNGSTRÖM, POGG. Ann. **88.** 165. 1853. — B. POWELL, Rep. of British Assoc. 1832. 1840. 1854. — ERMERIUS, Versl. d. Kon. Ac. **10.** 81. 1857. — BAUDRIMONT, Mondes **8.** 526. 740. 1865. — Einige Bemerkungen von Lord RAYLEIGH über diese Frage finden sich in Phil. Mag. (5) **27.** 265. 1889.

II. Orientierung im ultraroten Spektrum.

12. Während im sichtbaren Spektrum und vermittelst der Photographie auch im ultravioletten Spektrum es ohne Schwierigkeit möglich ist, durch Anwendung des Gitters direkt Wellenlängenmessungen auszuführen und so sich über ein gerade in Anwendung kommendes Gebiet von Strahlen exakt zu informieren, ist das im ultraroten Gebiet nur in dessem allerersten Teile der Fall, weil photographische Darstellungen desselben nur wenig über 1 μ reichen. Es gibt daher kein anderes Mittel, um Wellenlängen in irgend einem Teile des Ultrarots jeweils festzulegen, als daß ein für allemal mit möglichster Genauigkeit die Brechungsexponenten verschiedener als Prismen zu verwendender Substanzen in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge festgelegt werden, also daß die Dispersion solcher Prismen genau festgestellt werde. Und zwar kommen für dieses Gebiet im wesentlichen in Betracht die Substanzen Flintglas, Flußspat, Kalkspat, Steinsalz, Sylvin und Quarz. Kennt man deren Brechungsexponenten in Abhängigkeit von der Wellenlänge exakt, so hat man sofort umgekehrt in jedem Falle aus dem gemessenen Brechungsexponenten den zugehörigen Wert der Wellenlänge.

Die Aufgabe nun, die Dispersion dieser Substanzen zu bestimmen, zerfällt aber naturgemäß in zwei Teile. Zunächst müssen auf irgend welche Weise, unabhängig von der erst zu bestimmenden Dispersion, gewisse Gebiete im Ultrarot absolut in beuug auf ihre Wellenlängen festgelegt werden und zweitens müssen, wenn das geschehen ist, für diese Wellenlängen die Brechungsexponenten der betreffenden Substanzen gemessen werden. Endlich müssen noch weiter, um auch für zwischenliegende Brechungsexponenten die Wellenlängen finden zu können, die beobachteten Dispersionsmessungen durch eine empirische oder rationelle Formel dargestellt werden.

13. Die erste dieser Aufgaben, absolute Wellenlänge im ultraroten Spektrum festzulegen, läßt sich auf zweifache Weise lösen.

Bei der ersten Methode bringt man auf künstlichem Wege in einem Spektrum eine Reihe von dunklen Streifen hervor, deren gegenseitigen Abstand man in Wellenlängen kennt, sobald man von einem Streifen im sichtbaren Spektrum ausgeht. Diese Interferenzstreifen kann man entweder durch eine Quarzplatte zwischen parallelen oder gekreuzten Nikols hervorbringen oder durch ein Gipsplättchen oder durch Reflexion an einer Luftplatte (TALBOTsche Streifen). Hat man so die Wellenlängen verschiedener Strahlen bestimmt, so hat man dann noch die Dispersion der angegebenen Substanzen zu messen. Zunächst haben FIZEAU und FOUCAULT[1] diese Methode angewendet, indem sie ein Gipsplättchen unter 45° gegen zwei Nikols brachten. MOUTON[2] wendete eine Quarzplatte statt

[1] E. FIZEAU und G. FOUCAULT, Ann. Chim. Phys. (5) **15.** 363. 1878 (aus dem Jahre 1847). — [2] L. MOUTON, C. R. **88.** 1078. 1189. 1879; **89.** 295. 1879.

Digitized by Google

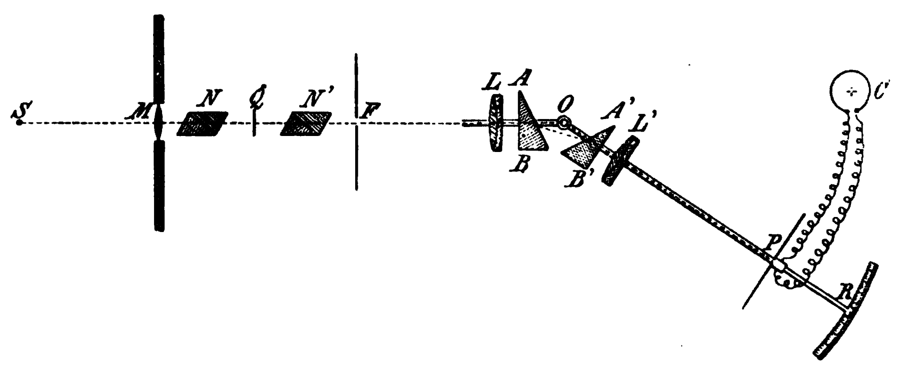
des Gipsplättchen an. E. BECQUEREL[1] benutzte statt des Durchgangs durch eine doppelbrechende Substanz vielmehr die Reflexion an einer Luftplatte. CARVALLO[2] verwendete wieder die Quarzplatte, RUBENS[3] die Luftplatte.

Bei der zweiten Methode bestimmt man die Wellenlänge absolut durch ein Gitter und mißt zugleich die Dispersion der betrachteten Substanzen, indem man die auf dieselbe Stelle fallenden Wellen aus den Spektren verschiedener Ordnung durch das Prisma trennt. Bei der ersten Anwendung des Gitters durch DESAINS und CURIE[4] war die Anordnung noch die umgekehrte. Ein Strahl, der durch das Prisma gegangen war und dessen Brechungsexponenten man so gemessen hatte, ging dann durch ein Gitter, wurde von diesem gebeugt und man bestimmte durch die Ablenkung seine Wellenlänge. LANGLEY[5] hat zuerst die oben angegebene andere Anordnung angewendet, welche sich als zweckmäßiger erweist und welche dann auch von RUBENS und namentlich von PASCHEN[6] bei ihren Messungen benutzt wurde.

Man kann die beiden Methoden unterscheiden als die Methode der Interferenzstreifen und die Gittermethode.

a) Methode der Interferenzstreifen.

14. Die Methode der Interferenzstreifen wurde von MOUTON in folgender Weise angewendet: Durch eine unter 45^0 gegen zwei Nicols gestellte Quarzplatte



Figur 52.

werden im Spektrum dunkle Streifen hervorgerufen, die, wenn n und n' die Brechungsexponenten des Quarzes für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl sind, durch die Formel zusammenhängen

$$e(n' - n) = (2k + 1)\frac{\lambda}{2} \quad ,$$

wo e die Dicke der Quarzplatte, k eine ganze Zahl ist. Bestimmt man also für Natriumlicht n' und n und das zugehörige k, so kennt man zunächst das k für die nach dem Rot und Ultrarot darauf folgenden Streifen. Man mißt aus der Ablenkung der zugehörigen Strahlen n' und n und hat dann das zugehörige λ. Ist so λ für die einzelnen dunklen Streifen bekannt, so kann man jetzt das Quarzprisma durch ein Prisma aus anderer Substanz ersetzen und das zugehörige n bestimmen. Die Anordnung ist aus Figur 52 zu ersehen. S ist die Wärmequelle, M eine Linse in einem Schirm, die das Bild von S in F entwirft. N und

[1] E. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (5) **10**. 1. 1877. — [2] E. CARVALLO, C. R. **116**. 1189. 1893. — [3] H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892 und weiter. — [4] P. DESAINS u. P. CURIE, C. R. **90**. 1506. 1880. — [5] S. P. LANGLEY, WIED. Ann. **19**. 226. 1883; **22**. 598. 1884; Ann. Chim. Phys. (6) **9**. 473. 1886. — [6] F. PASCHEN, WIED. Ann. **53**. 301. 1894 und weiter.

Digitized by Google

N' sind zwei große Nikols, Q die Quarzplatte. Hinter dem Spalt F ist das Spektroskop, L die Kollimatorlinse, AB ist zuerst ein Quarzprisma, dessen Kante parallel der Achse ist. A' ist ein ebensolches Quarzprisma von demselben brechenden Winkel, das mit der Linse L' und dem Thermoelement P auf dem Bogen OR befestigt ist, der sich um O drehen kann. Ist das System für einen Strahl auf das Minimum eingestellt, so bleibt es, vermöge dieser Disposition bei allen Strahlen im Minimum. Sind die Hauptschnitte der Nikols, die parallel stehen, parallel der Kante von AB, so bekommt man den außerordentlichen Strahl. Sind sie senkrecht, so erhält man den ordentlichen Strahl.

Ist A der brechende Winkel des Prismas, ν der Brechungsindex für Natriumlicht, Δ die Ablenkung für Natriumlicht, so ist

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2}\right) = \nu \sin A \quad .$$

Hat ein anderer Strahl die Ablenkung δ bezw. δ' von der Natriumlinie nach Rot zu, je nachdem es ein ordentlicher oder außerordentlicher Strahl ist, so ist der Brechungsindex bestimmt durch

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta}{2}\right) = n \sin A$$

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta'}{2}\right) = n' \sin A \quad .$$

Die Versuche wurden mit fünf Quarzplatten von verschiedener Dicke ausgeführt.

Die Brechungsindizes für den ordentlichen Strahl n und den außerordentlichen Strahl n' bei Quarz ergaben sich so

λ	n	n'	λ	n	n'
0,88 μ	1,5371	1,5460	1,77 μ	1,5247	1,5335
1,08	1,5338	1,5427	2,14	1,5191	1,5278
1,45	1,5281	1,5377			

Nachdem so bestimmte Wellenlängen im Ultrarot bekannt waren, konnten direkt die Brechungsindizes eines Flintglasprismas bestimmt werden. Für die D-Linie war hier $n = 1,61790$. Es ergab sich für

λ	n	λ	n
0,88 μ	1,6040	1,77 μ	1,5894
1,08	1,5964	2,14	1,5841
1,45	1,5939		

Mit der CAUCHYschen Formel stimmen diese Resultate nicht überein, wohl aber mit der Formel (von KETTELER):

$$\frac{1}{n^2} = \varkappa \lambda^2 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad .$$

15. Nach derselben Methode, aber mit immer mehr gesteigerter Genauigkeit, hat CARVALLO[1] die Dispersion des Quarzes später wiederholt gemessen. Die Wellenlängen gehen bis $\lambda = 2,1719$.

Die Brechungsexponenten des ordentlichen Strahles n, sowie des außerordentlichen Strahles n' und ihre Differenz sind weiter unten zusammengestellt.

[1] E. CARVALLO, C. R. **126**. 728. 1898.

Digitized by Google

Die Beobachtungen lassen sich zusammenfassen durch die Formel

$$\frac{1}{n^2} = \frac{C}{l^4} + \frac{B}{l^2} + A + \varkappa l^2 + c l^4 \quad ,$$

wenn $l = \lambda / n$ ist und die Konstanten folgende Werte haben:

	Ordentlicher Strahl	Außerordentlicher Strahl
$C =$	$-$ 0,000000164	$-$ 0,0000001253
$B =$	$-$ 0,0008222	$-$ 0,0008256
$\lambda =$	+ 0,424306	+ 0,419466
$\varkappa =$	+ 0,004755	+ 0,004945
$c =$	+ 0,000080	+ 0,000080

Bei der Genauigkeit, die hier erzielt wurde, mußte das Glied mit l^{+4} hinzugenommen werden.

16. In derselben Weise maß CARVALLO die Dispersion des Flußspats.[1] Seine Beobachtungen stehen im Einklang mit denen von RUBENS (s. weiter unten und es ließ sich nach ihm die Dispersion des Flußspats zwischen $\lambda = 0,777$ und $\lambda = 6,48\,\mu$ durch die Formel

$$\frac{1}{n^2} = \frac{C}{l^4} + \frac{B}{l^2} + A + \varkappa l^2$$

darstellen, wenn

$$C = -\,0,000001042 \qquad A = 0,490335$$
$$B = -\,0,000713835 \qquad \varkappa = +\,0,001584$$

ist.

17. Auch für den Kalkspat maß CARVALLO[2] die Dispersion im ultraroten und im sichtbaren Gebiet, sowohl für den ordentlichen, wie für den außerordentlichen Strahl. Er bestimmte dann auch noch die Dispersion im ultravioletten Teile genau[3] und bemühte sich, das ganze Gebiet durch eine Dispersionsformel so darzustellen, daß der Genauigkeit der Messungen, welche bis auf die fünfte Dezimale des Brechungsexponenten geht, entsprochen wird.

Für den außerordentlichen Strahl genügt jede der beiden Formeln (I) und (II) mit fünf Konstanten dieser Bedingung

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{n^2} &= c' l^4 + c l^2 + a + \frac{b}{l^2} + \frac{b'}{l^4} \\ l &= \frac{\lambda}{n} \quad , \end{aligned} \right.$$

$$\text{(II)} \quad \frac{1}{n^2} = C' \lambda^4 + C \lambda^2 + A + \frac{b_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \quad .$$

Darin haben die Konstanten folgende Werte (λ in μ ausgedrückt):

I		II	
$c' =$	+ 0,000012	$C' =$	$-$ 0,000012
$c =$	+ 0,001134	$C =$	$-$ 0,002477
$a =$	+ 0,457753	$A =$	+ 2,184833
$b =$	$-$ 0,00083442	$b_1 =$	+ 0,008620
$b' =$	$-$ 0,00000096	$\lambda_1^2 =$	+ 0,011256

[1] E. CARVALLO, C. R. **116**. 1189. 1893; **117**. 845. 1893; Ann. Chim. Phys. (7) **4**. 1. 1895. — [2] E. CARVALLO, C. R. **126**. 950. 1898. — [3] E. CARVALLO, Journ. de Phys. (3) **9**. 465. 1900.

Digitized by Google

Für den ordentlichen Strahl dagegen muß man sechs Konstanten nehmen, d. h. setzen

$$\text{(I)} \qquad \frac{1}{n^2} = c' l^4 + c l^2 + a + \frac{b}{l^2} + \frac{b'}{l^4} + \frac{b''}{l^6} \quad ,$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{1}{n^2} = C' \lambda^4 + C \lambda^2 + A + \frac{b_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{b_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad .$$

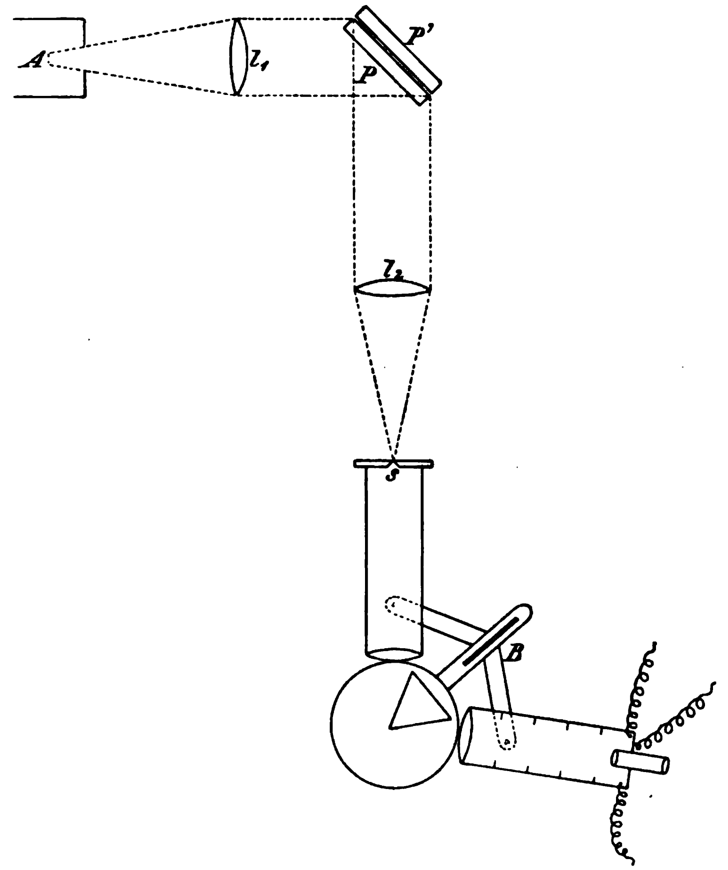
Die Konstanten der Formel (I) sind dann:

I

$c' = + 0{,}000295$	$b = - 0{,}000999$
$c = + 0{,}005154$	$b' = - 0{,}00000093$
$a = + 0{,}370932$	$b'' = + 0{,}0000000040$

Für II sind die Konstanten nicht berechnet. Die Gültigkeit der Formel geht von der Linie Cd 26 bis ins Ultrarot zu ca. 2 μ.

Die Zahlenwerte sind in den unten stehenden Tabellen angegeben.



Figur 53.

18. Die Methode der Interferenzen wurde auch von RUBENS in seinen ersten Arbeiten angewendet, wobei er noch weiter ins Ultrarot hinaus gelangte. Seine Methode ist durch Figur 53 dargestellt.[1] Von einem LINNEMANNschen Zirkon-

[1] H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.

Digitized by Google

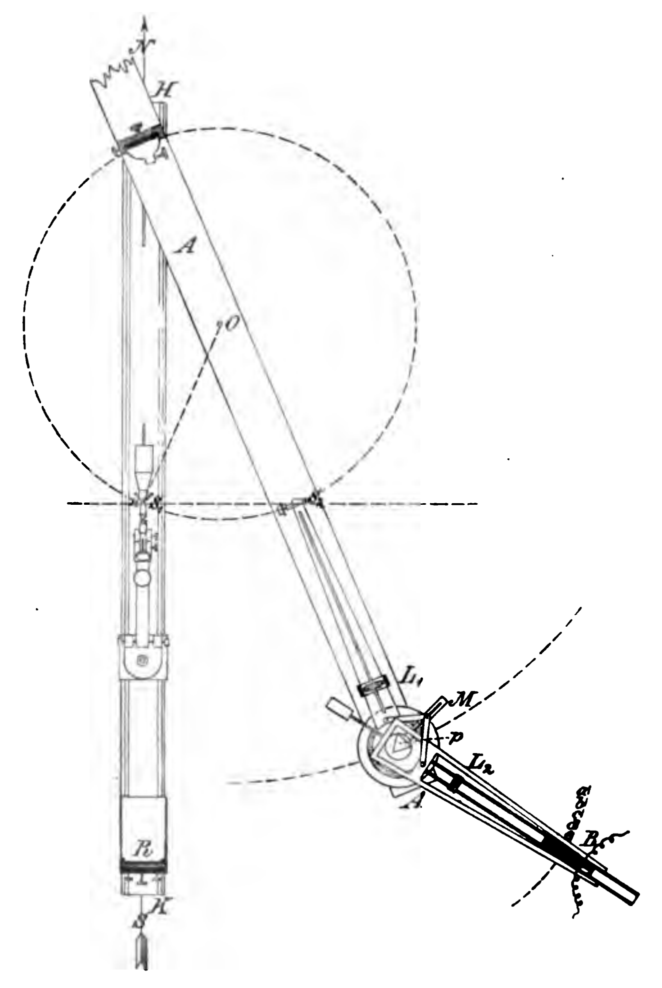
brenner A fallen die Strahlen, durch eine Linse l_1 (aus Glas oder Steinsalz oder Flußspat) parallel gemacht, auf zwei nahe beieinander befindliche ebene Platten PP', von denen die vordere aus Glas, die hintere aus Quarz ist.

Das reflektierte Licht fällt durch die Linse l_2 auf den Spalt des Spektroskops, dessen Okular durch ein Linearbolometer ersetzt ist und bei dem die Anordnung so getroffen ist, daß der Prismentisch die halbe Drehung wie das Bolometer macht, so daß das Prisma, wenn es für einen Strahl auf das Minimum eingestellt ist, stets in der Minimumstellung ist. Durch die Reflexion von der hinteren Wand der Glasplatte und der vorderen der Quarzplatte entstehen, vermöge der Interferenzen in der dünnen Luftschicht, Interferenzstreifen, von denen das ganze Spektrum durchzogen ist. Diese befolgen das Gesetz, daß

$$m\lambda_m = K$$

$$(m+1)\lambda_{m+1} = K$$

u. s. w. ist. Kalibriert man das Spektrum im sichtbaren Teile, so erhält man die Konstanten m und K und kann daher für die aufeinander folgenden Interferenzstreifen die zugehörigen λ bestimmen und mit dem Spektroskop die entsprechenden Brechungsindizes messen.



Figur 54.

Zwischen den Interferenzstreifen ergeben sich Maxima der Intensität, deren Wellenlänge in derselben Weise berechnet sind.

Die Resultate dieser Messungen sind unten zusammengestellt.

Schon in dieser Arbeit bestimmte RUBENS auch die Dispersionskurve für Steinsalz, bei welchem er bis zu $\lambda = 5{,}746\ \mu$ kam, und für Flußspat, bei dem er $\lambda = 8{,}332\ \mu$ erreichte. Ausführlicher, und bis zu viel größeren Wellenlängen untersuchten RUBENS und SNOW[1] Steinsalz, Sylvin und Flußspat nach derselben Methode in einer Arbeit, bei der sie die Empfindlichkeit der Methode wesentlich erhöhten.

[1] H. RUBENS u. B. W. SNOW, WIED. Ann. 46. 529. 1892.

Digitized by Google

b) Gittermethode.

19. Weit umfangreicher und genauer sind die Resultate, die man nach der zweiten, der Gittermethode, erhält. Ihr Vorzug vor der Interferenzmethode ist namentlich bei den längeren Wellen bedeutend, weil bei diesen die Interferenzstreifen der ersten Methode erheblich breit werden und auch durch die Absorption der Kohlensäure und des Wasserdampfes in der Luft, welche bei $\lambda = 2{,}8\,\mu$, $4{,}3\,\mu$, $5{,}9\,\mu$ Absorptionsstreifen haben, noch stark verbreitert werden.[1] Die Ausbildung der Gittermethode ist im wesentlichen das Verdienst von Langley.

Schon vor Langley hatten Desains und Curie[2] Messungen mit dem Gitter im ultraroten Gebiet gemacht. Sie gelangten dabei bis zu Wellenlängen von $7\,\mu$, indem sie ein Steinsalzprisma anwendeten und konnten die Dispersion des Steinsalzes bis zu dieser Wellenlänge bestimmen.

Langley hat das Spektrum dunkler, warmer Körper mittels Prismen aus Flintglas und Steinsalz und mit Hilfe seines Bolometers erforscht. Es kam darauf an, die den einzelnen Stellen im prismatischen Spektrum zugehörigen Wellenlängen zu bestimmen. Das tat er auf folgende, hier nur in der Hauptsache charakterisierten Weise.[3] In Figur 54 ist S_1 ein Spalt, durch den entweder Sonnenlicht oder elektrisches Bogenlicht kommt. Bei H ist ein großes Rowlandsches Gitter. Die drehbare Stange A trägt bei S_2 einen zweiten Spalt, bei L_1 eine Steinsalzlinse, Die beiden Spalte S_1 und S_2 befinden sich automatisch immer auf derselben geraden Linie. In diesem Falle ist das Licht, das von dem Gitter durch S_2 hindurchgeht, stets an Wellenlänge proportional dem Abstand $S_1\,S_2$. Die vor dem Spalte S_1 sichtbaren Figuren geben die Einrichtungen bei Anwendung des Bogenlichtes, die hier übergangen werden sollen. Das Gitter liefert eine große Menge übereinander gelagerte Spektren und es fallen daher auch durch den Spalt S_2 eine große Anzahl verschiedener Wellen; ist z. B. der Spalt so gestellt, daß die Linie D_2 vom sechsten Spektrum gerade auf ihn fällt, so gehen durch den Spalt zugleich hindurch

a) sechstes Spektrum D_2 $\lambda = 0{,}5890\,\mu$
b) fünftes Spektrum $\frac{6}{5}D_2$ $\lambda = 0{,}7068\,\mu$
c) viertes Spektrum $\frac{6}{4}D_2$ $\lambda = 0{,}8835\,\mu$
d) drittes Spektrum $\frac{6}{3}D_2$ $\lambda = 0{,}8750\,\mu$
e) zweites Spektrum $\frac{6}{2}D_2$ $\lambda = 1{,}7670\,\mu$
f) erstes Spektrum $6\,D_2$ $\lambda = 3{,}5341\,\mu$

Diese Strahlen fallen zu gleicher Zeit auf das Prisma, nachdem alle durch die Linse L_1 parallel gemacht sind, und durch die Linse L_2 werden sie auf dem Bolometer B konzentriert. Man muß nun das Bolometer bis a drehen, um das gelbe Licht des sechsten Spektrums zu sehen. Bei b sieht man das rote Licht (des fünften), bei $c\,d\,e\,f$ findet das Bolometer die weiteren Strahlen. Im Sonnenlichte konnte Langley bei den ersten Versuchen nicht über d hinaus kommen. Bei den späteren Untersuchungen (1886) kam er bis f, indem er ein Bogenlicht benutzte, das von einer zwölfpferdigen Maschine hervorgebracht war, und später noch weiter.

Auf diese Weise konnte Langley also, bei gemessenem brechenden Winkel seiner Prismen, die zu jedem Ablenkungswinkel des Prismas gehörende Wellenlänge bestimmen, also die Dispersion seines Flintglasprismas und seines Steinsalzprismas messen. So fand er für das Steinsalzprisma:

---

[1] F. Paschen, Wied. Ann. **53**. 334. 1894. — [2] P. Desains u. P. Curie, C. R. **90**. 1506. 1880. — [3] S. P. Langley, Wied. Ann. **22**. 598. 1884; Ann. Chim. Phys. (6) **9**. 473. 1886.

Digitized by Google

Brechungsindex	Wellenlänge	Brechungsindex	Wellenlänge
1,5442	$\lambda(D_2) = 0{,}5890\ \mu$	1,5227	$6\lambda(D_2) = 3{,}5341\ \mu$
1,5301	$2\lambda = 1{,}1780\ \mu$	1,5215	$7\lambda = 4{,}1231\ \mu$
1,5272	$3\lambda = 1{,}7670\ \mu$	1,5201	$8\lambda = 4{,}7121\ \mu$
1,5254	$4\lambda = 9{,}3160\ \mu$	1,5186	$9\lambda = 5{,}30\ \mu$
1,5243	$5\lambda = 2{,}9451\ \mu$		

Für ein Flintglasprisma (von HILGER in London) hat LANGLEY in der ersten Arbeit[1] auf dieselbe Weise folgende Brechungsexponenten gefunden, für Wellen, die sich allerdings nur etwas über 2 μ hinaus erstreckten.

Flintglasprisma.

λ	n	λ	n
0,760 μ	1,5714	1,360 μ	1,5604
0,815	1,5697	1,540	1,5676
0,850	1,5687	1,580	1,5572
0,890	1,5678	1,810	1,5544
0,910	1,5674	1,870	1,5535
0,940	1,5668	1,780	1,5520
1,130	1,5636	2,030	1,5515
1,270	1,5616		

20. Auch RUBENS wendete, da die Interferenzmethode bei großen Wellen zu ungenau wird, die Gittermethode bei seinen späteren Messungen an. Er benutzte aber nicht ein ROWLANDsches Konkavgitter, sondern ein gewöhnliches Drahtgitter. Die Messungen erstreckten sich bis über 4 μ. In der ersten dieser Arbeiten[2] untersuchte er Flußspat und in einer folgenden[3] dehnte er diese Methode auch auf das schwere Silikatflint, Quarz und Sylvin aus. Die Resultate dieser Messungen sind weiter unten zusammengestellt.

21. Von den zur Darstellung der Dispersion aufgestellten Formeln findet RUBENS die BRIOTsche bezw. KETTELERsche Formel vorzüglich geeignet, um das ganze Material über Dispersion vom Ultraviolett bis ins Ultrarot, mehr als zehn Oktaven umfassend, darzustellen. Die Formel von KETTELER[4] ist:

$$n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k\lambda^2 \quad ,$$

worin a^2, M, λ_1 und k Konstanten sind.

Die Werte der Konstanten sind für obige Substanzen folgende:

1. Flußspat.

$k = 0{,}003287 \qquad a^2 = 2{,}03944 \qquad M_1 = 0{,}006047 \qquad \lambda_1^2 = 0{,}0092207$

2. Schweres Silikatflint.

$k = 0{,}0123325 \qquad a^2 = 2{,}951102 \qquad M_1 = 0{,}0367269 \qquad \lambda_1^2 = 0{,}040024$

3. Quarz.

$k = 0{,}01113 \qquad a^2 = 2{,}35681 \qquad M_1 = 0{,}010654 \qquad \lambda_1^2 = 0{,}010627$

4. Steinsalz.

$k = 0{,}000858 \qquad a^2 = 2{,}3288 \qquad M_1 = 0{,}018496 \qquad \lambda_1^2 = 0{,}01621$

5. Sylvin.

$k = 0{,}000525 \qquad a^2 = 2{,}1738 \qquad M_1 = 0{,}0150 \qquad \lambda_1^2 = 0{,}0232$

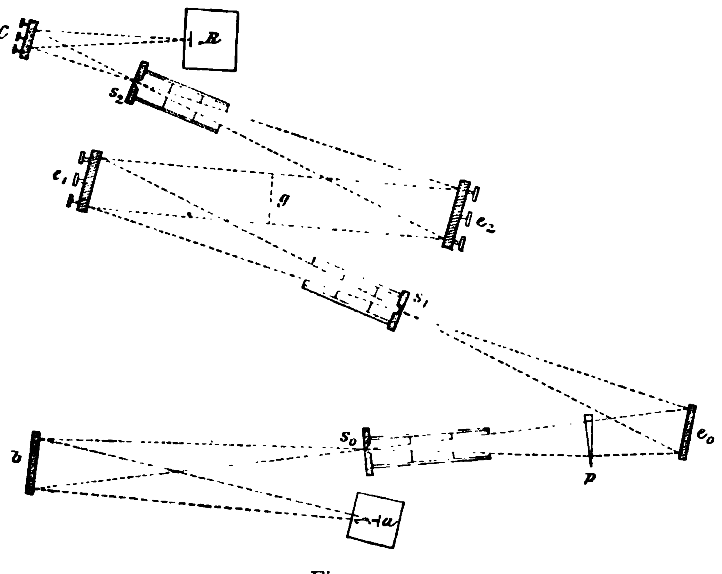
[1] S. P. LANGLEY, WIED. Ann. **22.** 606. 1884. — [2] H. RUBENS, ibid. **51.** 381. 1894. [3] H. RUBENS, ibid. **53.** 267. 1894. — [4] E. KETTELER, ibid. **30.** 299. 1887; **31.** 322. 1887.

Digitized by Google

22. Die ausführlichsten und genauesten Messungen der Dispersion nach der Gittermethode rühren von PASCHEN her, der ein vorzügliches ROWLANDsches Gitter benutzte und durch Verfeinerung des Galvanometers eine Genauigkeit erreichte, die bis dahin nicht erzielt war. Am ausführlichsten und mit wachsender Genauigkeit untersuchte er den Flußspat und zwar bis zur Wellenlänge 9,4 μ.[1] Es zeigte sich, daß bei diesen großen Wellenlängen schon merkliche Absorption im Flußspat stattfindet. Die Messungen an Flußspat wurden von ihm dann in weiteren Arbeiten[2] wenigstens bis zu der Wellenlänge 7 μ noch genauer gemacht.

Auf Grund seiner Messungen an Flußspat korrigierte PASCHEN[3] auch die vorhandenen Messungen an Steinsalz (von LANGLEY und JULIUS) und erstreckte sie ebenfalls bis 9,4 μ.

23. Das weitere Gebiet der Wellenlängen zwischen 8 μ und 22 μ, für welches alle Körper, außer Steinsalz und Sylvin, fast vollkommene Absorption zeigen, wurde



Figur 55.

erst zugänglich durch die Methode der Reststrahlen, die von RUBENS und NICHOLS[4] angegeben wurde (s. unten p. 265 f.). Man konnte so Wellen von großer Länge erhalten, deren Wellenlänge bestimmt war und die zugehörigen Brechungsexponenten von Steinsalz und Sylvin erhalten. Diese Wellenlängen waren $\lambda = 20{,}6\ \mu$ und $\lambda = 22{,}3\ \mu$. Nachdem die Ausdehnung der Dispersionskurve soweit gefunden war, suchten aber RUBENS und TROWBRIDGE[5] den Verlauf auch direkt in den zwischenliegenden Wellenlängen mittels des Gitters zu verfolgen. Sie verwendeten dazu sehr spitzwinklige Prismen aus Steinsalz (brechender Winkel $10^0\,53'$) und Sylvin (brechender Winkel $12^0\,39'\,10''$). Die Anordnung ist durch Figur 55 gegeben. Von der Wärmequelle a, einem Zirkonbrenner, gehen die Strahlen zu einem Hohlspiegel b, welcher sie auf den Spalt s_0 konzentriert. Hinter demselben gehen sie durch das spitze Prisma p aus der zu untersuchenden Substanz. Das Spektrum wird durch den Hohlspiegel e_0 in den Spalt s_1 eines RUBENSschen

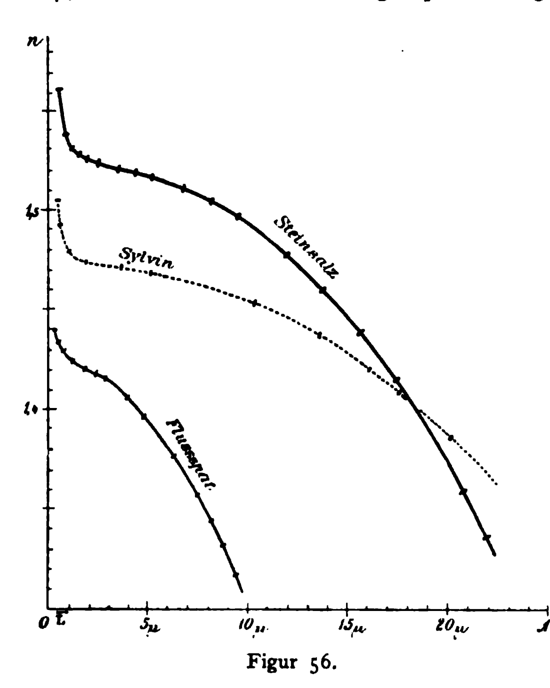
[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. **53**. 301. 1894. — [2] F. PASCHEN, ibid. **56**. 762. 1895; DRUDEs Ann. **4**. 299. 1901. — [3] F. PASCHEN, WIED. Ann. **53**. 340. 1894. — [4] H. RUBENS u. E. F. NICHOLS, ibid. **60**. 418. 1897. — [5] H. RUBENS u. A. TROWBRIDGE, ibid. **60**. 728. 1897.

Digitized by Google

Spiegelspektrometers[1] $s_1\,e_1\,e_2\,s_2$ geworfen. Der Spalt s_1 schneidet davon ein engbegrenztes Stück ab (das man durch Drehen des Spiegels e_0 variieren kann). Dieses enge Strahlengebiet geht durch ein Beugungsgitter g (gebildet aus parallelen Silberdrähten). Die aus dem Okularspalt s_2 austretenden Strahlen werden durch einen Hohlspiegel auf den Flügel eines NICHOLSschen Radiometers geworfen, das selbst durch Eisenoxyd geschwärzt ist, während das Fenster aus einer 1 mm dicken Chlorsilberplatte besteht, die für diese Strahlen durchlässig ist. Mittels dieser Methode fanden die Verfasser die Brechungsexponenten für Wellenlängen zwischen $\lambda = 10$ und $\lambda = 18\ \mu$, welche in den untenstehenden Tabellen bei Steinsalz und Sylvin angegeben sind.

Da die Dispersion des Sylvins im Bereich $\lambda = 5$ bis $10\ \mu$ nicht direkt gemessen war, so hat TROWBRIDGE[2] nach der Gittermethode diese Lücke ausgefüllt. Auch seine Zahlen sind unten angegeben.

24. Für die drei hauptsächlich bei Messungen im Ultrarot in Betracht kommenden Substanzen, Flußspat, Steinsalz und Sylvin ist in Figur 56 der Verlauf der Brechungsexponenten gezeichnet. Als Abszissen sind die Wellenlängen in μ, als Ordinaten die Brechungsexponenten genommen. Das sichtbare Spektrum umfaßt bloß das kleine, mit L bezeichnete Gebiet. Bei allen drei Kurven sieht man einen Wendepunkt im ersten Teile des ultraroten Gebiets und einen Verlauf der Dispersion, der nachträglich zeigt, daß lineare Extrapolationen auf irgend erhebliche Strecken, wie man es anfangs für erlaubt hielt, auf ganz falsche Resultate führen müssen.



Figur 56.

Die Anwendbarkeit dieser drei Substanzen für spektrometrische Messungen ist nur bis zu solchen Wellenlängen möglich, bei denen sie noch nicht merklich absorbieren. Das Gebiet metallischer Absorption beginnt bei Flußspat schon bei 7,6 und die Absorption ist vollkommen bei $11\ \mu$. Bei Steinsalz ist die Absorption vollkommen bei $20\ \mu$, bei Sylvin etwa bei $24\ \mu$. Am weitesten kann man also mit Prismen aus Sylvin ins ultrarote Gebiet hineinkommen, dann mit solchen aus Steinsalz, endlich aber für die meisten Zwecke ausreichend, bis $9\ \mu$, mit solchen aus Flußspat. Durch Quarz wird schon das Gebiet über $4\ \mu$ nicht mehr hindurchgelassen.

c) Tabellen der Brechungsexponenten.

25. In den folgenden Tabellen sind nun die Dispersionsmessungen für diese drei Substanzen zusammengestellt und ihnen noch die Zahlen für eine Reihe weiterer Substanzen, die bisher im Ultrarot untersucht wurden, zugefügt worden,

[1] H. RUBENS, WIED. Ann. **54**. 476. 1895. — [2] A. TROWBRIDGE, ibid. **65**. 595. 1898.

Digitized by Google

obwohl diese zum Teil keine Anwendung für die Orientierung im ultraroten Spektrum bieten können. Die Zahlen sind nur für das ultrarote Gebiet angeführt. Die entsprechenden Messungen für das sichtbare und ultraviolette Spektrum sind im optischen Teile dieses Werkes zu suchen.

I. Flußspat.

(F. PASCHEN, DRUDES Ann. **4.** 302. 1901.)

λ	n	λ	n	λ	n
0,76040 μ	1,43101	2,3573 μ	1,42208	5,8932 μ	1,38721
0,8840	1,42989	2,6519	1,42032	6,4825	1,37834
1,1786	1,42798	2,9466	1,41835	7,0718	1,36810
1,4733	1,42652	3,2413	1,41623	7,6612	1,35680
1,5715	1,42608	3,5359	1,41388	8,2505	1,34444
1,7680	1,42515	4,1252	1,40858	8,8398	1,33079
2,0626	1,42368	4,7146	1,40242	9,4291	1,31612
2,1608	1,42317	5,3039	1,39531		

II. Steinsalz.

(H. RUBENS u. B. W. SNOW, WIED. Ann. **46.** 529. 1892 und H. RUBENS, ibid. **54.** 482. 1895.)

λ	n	λ	n	λ	n
0,755 μ	1,5370	1,384 μ	1,5286	4,150 μ	1,5208
0,790	1,5358	1,511	1,5200	4,745	1,5197
0,831	1,5347	1,660	1,5275	5,22	1,5180
0,876	1,5337	1,845	1,5270	5,79	1,5159
0,923	1,5329	2,076	1,5264	6,78	1,5121
0,978	1,5321	2,372	1,5257	7,22	1,5102
1,035	1,5313	2,771	1,5247	7,59	1,5085
1,107	1,5305	3,022	1,5239	8,04	1,5064
1,186	1,5299	3,320	1,5230	8,67	1,5030
1,277	1,5293	3,690	1,5217		

Die Messungen von LANGLEY, WIED. Ann. **22.** 598. 1884 ergeben:

λ	n	λ	n
0,5890 μ	1,5442	3,5341 μ	1,5227
1,1780	1,5301	4,1231	1,5215
1,7670	1,5272	4,7121	1,5201
2,3160	1,5254	5,30	1,5186
2,9451	1,5243		

Für größere Wellen ergeben sich:

λ	n	
9,95 μ	1,4561	H. RUBENS u. A. TROWBRIDGE, WIED. Ann. **60.** 733. 1897.
11,88	1,4476	
13,96	1,4373	
15,89	1,4251	
17,93	1,4106	
20,57	1,3735	H. RUBENS u. E. F. NICHOLS, WIED. Ann. **60.** 418. 1897.
22,3	1,3403	

Digitized by Google

III. Sylvin.

(NB. Die Zahlen von RUBENS u. SNOW und von RUBENS sind von TROWBRIDGE für die von ihm beobachteten Wellenlängen reduziert.)

Wellenlänge	RUBENS u. SNOW[1] n	RUBENS[2] n	TROWBRIDGE[3] n	RUBENS u. TROWBRIDGE[4] n	RUBENS u. NICHOLS[5] n
0,982 μ	1,4797	1,4802	1,47967	—	—
1,179	1,4780	1,4778	1,47747	—	—
1,473	1,4765	1,4769	1,47644	—	—
1,571	1,4762	1,4762	1,47563	—	—
1,768	1,4756	1,4756	1,47582	—	—
2,357	1,4740	1,4782	1,47422	—	—
2,947	—	1,4732	1,47365	—	—
3,200	—	1,4727	1,47268	—	—
4,125	—	1,4715	1,47156	—	—
4,714	—	1,4706	1,47054	—	—
5,137	—	1,4698	1,47008	—	—
5,307	—	1,4695	1,46938	—	—
5,471	—	1,4693	1,46937	—	—
5,893	—	1,4683	1,46824	—	—
6,482	—	1,4668	1,46729	—	—
7,080	—	1,4653	1,46547	—	—
7,661	—	—	1,46393	—	—
8,840	—	—	1,46005	—	—
9,006	—	—	1,45975	—	—
10,01	—	—	—	1,4561	—
10,193	—	—	1,45437	—	—
11,197	—	—	1'45166	—	—
14,14	—	—	—	1,4362	—
18,10	—	—	—	1,4162	—
20,60	—	—	—	—	1,3882
22,5	—	—	—	—	1,3692

IV. Quarz (ordentlicher Strahl).

H. RUBENS, WIED. Ann. 45. 238. 1892.				H. RUBENS, WIED. Ann. 54. 480. 1895.			
λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,656 μ	1,5419	1,305 μ	1,5310	2,327 μ	1,5156	3,63 μ	1,4799
0,839	1,5376	1,468	1,5287	2,59	1,5101	3,80	1,4740
0,904	1,5364	1,679	1,5257	2,84	1,5039	3,96	1,4679
0,979	1,5353	1,957	1,5216	3,03	1,4987	4,09	1,4620
1,067	1,5342	2,348	1,5160	3,18	1,4944	4,20	1,4569
1,174	1,5325			3,40	1,4879		

Messungen von E. CARVALLO, C. R. 126. 728. 1898.

Wellenlänge λ	Brechungsexponent des ordentlichen Strahles n	Brechungsexponent des außerordentl. Strahles n'	Wellenlänge λ	Brechungsexponent des ordentlichen Strahles n	Brechungsexponent des außerordentl. Strahles n'
0,6731 μ	1,54139	1,55041	1,3070 μ	1,53090	1,53951
0,6950	1,54078	1,54971	1,3195	1,53076	—
0,7185	1,54017	1,54913	1,3685	1,53011	1,53869
0,7435	1,53956	1,54852	1,3958	1,52977	1,53832
0,7711	1,53895	1,54789	1,4219	1,52942	1,53796

[1] H. RUBENS u. B. W. SNOW, WIED. Ann. 46. 529. 1892. — [2] H. RUBENS, ibid. 53. 267. 1894; 54. 476. 1895. — [3] A. TROWBRIDGE, ibid. 65. 595. 1898. — [4] H. RUBENS u. A. TROWBRIDGE, ibid. 60. 733. 1897. — [5] H. RUBENS u. E. F. NICHOLS, ibid. 60. 418. 1897.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Wellenlänge λ	Brechungsexponent des ordentlichen Strahles n	Brechungsexponent des außerordentl. Strahles n'	Wellenlänge λ	Brechungsexponent des ordentlichen Strahles n	Brechungsexponent des außerordentl. Strahles n'
0,8007 μ	1,53834	1,54725	1,4792 μ	1,52865	1,53716
0,8325	1,53773	1,54661	1,4972	1,52842	1,53692
0,8671	1,53712	1,54598	1,5414	1,52781	1,53630
0,9047	1,53649	1,54532	1,6087	1,52687	1,53529
0,9460	1,53583	1,54464	1,6146	1,52679	1,53524
0,9914	1,53514	1,54392	1,6815	1,52583	1,53422
1,0417	1,53442	1,54317	1,7487	1,52485	1,53319
1,0973	1,53366	1,54238	1,7614	1,52468	1,53301
1,1592	1,53283	1,54152	1,8487	1,52335	1,53163
1,2288	1,53192	1,54057	1,9457	1,52184	1,53004
			2,0531	1,52005	1,52823
			2,1719	1,51799	1,52609

V. Schwerstes Silikatflint (Jena. Schmelznummer *S* 163).

(H. Rubens, Wied. Ann. **45.** 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,590 μ	1,8879	0,846 μ	1,8611	1,085 μ	1,8483	1,975 μ	1,8337
0,656	1,8781	0,896	1,8579	1,316	1,8446	2,368	1,8289
0,740	1,8696	0,912	1,8542	1,481	1,8418		
0,790	1,8660	0,978	1,8515	1,692	1,8381		

VI. Schweres Silikatflint (Jena. Schmelznummer *O* 500).

(H. Rubens, Wied. Ann. **45.** 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,590 μ	1,7517	0,828 μ	1,7329	1,059 μ	1,7227	1,932 μ	1,7110
0,656	1,7435	0,892	1,7303	1,278	1,7200	2,316	1,7070
0,724	1,7387	0,966	1,7274	1,449	1,7176		
0,773	1,7359	1,054	1,7250	1,657	1,7144		

(H. Rubens, Wied. Ann. **54.** 481. 1895).

λ	n	λ	n
2,025 μ	1,7086	3,21 μ	1,6885
2,40	1,7029	3,53	1,6820
2,70	1,6980	3,79	1,6758
2.96	1,6934	4,06	1,6688

VII. Schweres Silikatflint (Jena. Schmelznummer *O* 469).

(H. Rubens, Wied. Ann. **45.** 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,6755	0,784 μ	1,6380	1,045 μ	1,6306	1,566 μ	1,6225
0,458	1,6633	0,836	1,6360	1,138	1,6286	1,790	1,6194
0,590	1,6499	0,896	1,6340	1,252	1,6269	2,090	1,6160
0,656	1,6443	0,965	1,6323	1,392	1,6258	2,502	1,6122

Digitized by Google

VIII. Leichtes Silikatflint (Jena. Schmelznummer *O* 451).
(H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5941	0,778 μ	1,5665	1,038 μ	1,5608	1,556 μ	1,5540
0,485	1,5847	0,830	1,5652	1,132	1,5584	1,780	1,5514
0,590	1,5757	0,890	1,5638	1,246	1,5580	2,076	1,5477
0,656	1,5716	0,958	1,5623	1,382	1,5561	2,490	1,5430

IX. Silikatkron mit hoher Dispersion (Jena. Schmelznummer *O* 251).
(H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5334	0,798 μ	1,5132	1,063 μ	1,5087	1,513 μ	1,5025
0,485	1,5276	0,851	1,5121	1,160	1,5075	1,820	1,4985
0,590	1,5202	0,912	1,5110	1,275	1,5060	2,120	1,4965
0,256	1,5176	0,982	1,5098	1,515	1,5045		

X. Schweres Baryum-Silikatkron (Jena. Schmelznummer *O* 1153).
(H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5869	0,791 μ	1,5676	1,055 μ	1,5930	1,584 μ	1,5571
0,485	1,5810	0,445	1,5665	1,150	1,5622	1,811	1,5539
0,590	1,5774	0,905	1,5652	1,267	1,5603	2.113	1,5499
0,656	1,5714	0,975	1,5641	1,406	1,5587		

XI. Boratkron (Jena. Schmelznummer *S* 204).
(H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5212	0,741 μ	1,5056	0,990 μ	1,5010	1,484 μ	1,4937
0,485	1,5260	0,792	1,5046	1,080	1,4994	1,695	1,4903
0,590	1,5103	0,847	1,5034	1,185	1,4981	1,977	1,4851
0,656	1,5075	0,913	1,5023	1,320	1,4963		

XII. Mittleres Phosphatkron (Jena. Schmelznummer *S* 179).
(H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5727	0,757 μ	1,5565	1,010 μ	1,5523	1,515 μ	1,5462
0,485	1,5674	0,810	1,5554	1,100	1,5510	1,732	1,5424
0,590	1,5620	0,867	1,5543	1,213	1,5495	2,020	1,5386
0,656	1,5587	0,933	1,5532	1,364	1,5480		

XIII. Kalk-Silikatkron (Jena. Schmelznummer *O* 1092).
(H. RUBENS, WIED. Ann. **45**. 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5276	0,846 μ	1,5096	1,375 μ	1.5031
0,489	1,5229	0,917	1,5084	1,572	1,5010
0,590	1,5170	1.000	1.5074	1,832	1,4985
0,756	1,5141	1,100	1,5060	2,200	1,4944
0,786	1,5107	1,222	1,5046		

Digitized by Google

XIV. Kalkspat.

(E. CARVALLO, C. R. **126.** 950. 1898.)

λ	n ordentl. Strahl	n außerordentl. Strahl	λ	n ordentl. Strahl	n außerordentl. Strahl
0,7435 μ	1,650611	1,482976	1,1592 μ	1,640511	1,479096
0,7711	1,649650	1,482566	1,2288	1,639262	1,478704
0,8007	1,648687	1,482156	1,3070	1,637894	1,478312
0,8325	1,647724	1,481756	1,3958	1,636366	1,477891
0,8671	1,646759	1,481365	1,4972	1,634571	1,477441
0,9047	1,645784	1,480984	1,6146	—	1,476950
0,9460	1,644800	1,480602	1,7487	—	1,476381
0,9914	1,643798	1,480221	1,9085	—	1,475733
1,0417	1,642762	1,479849	2,0998	—	1,474919
1,0973	1,641675	1,479477	2,3243	—	1,473918

XV. Wasser (12°).

(H. RUBENS, WIED. Ann. **45.** 328. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,3404	0,708 μ	1,3299	0,943 μ	1,3258
0,485	1,3373	0,755	1,3291	1,028	1,3245
0,590	1,3330	0,808	1,3282	1,130	1,3230
0,656	1,3319	0,871	1,3270	1,256	1,3210

XVI. Schwefelkohlenstoff (15°).

(H. RUBENS, WIED. Ann. **45.** 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,6784	0,777 μ	1,6104	0,999 μ	1,6000	1,396 μ	1,5923
0,485	1,6550	0,823	1,6077	1,037	1,5978	1,552	1,5905
0,590	1,6307	0,873	1,6049	1,164	1,5960	1,745	1,5888
0,656	1,6217	0,931	1,6025	1,270	1,5940	1,998	1,5872

XVII. Xylol (14°).

(H. RUBENS, WIED. Ann. **45.** 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5170	0,878 μ	1,4845	1,316 μ	1,4784
0,485	1,5075	0,940	1,4834	1,461	1,4775
0,590	1,4965	1,012	1,4822	1,645	1,4768
0,656	1,4922	1,096	1,4808	1,881	1,4760
0,823	1,4857	1,195	1,4795		

XVIII. Benzol (12°).

(H. RUBENS, WIED. Ann. **45.** 238. 1892.)

λ	n	λ	n	λ	n
0,434 μ	1,5281	0,864 μ	1,4922	1,197 μ	1,4861
0,485	1,5271	0,926	1,4907	1,439	1,4849
0,590	1,5054	0,997	1,4896	1,621	1,4840
0,656	1,5008	1,080	1,4882	1,850	1,4832
0,810	1,4938	1,178	1,4870		

Digitized by Google

26. Für die Darstellung der Beobachtungen durch eine Formel hat sich allgemein die KETTELER-HELMHOLTZsche Formel als geeignet erwiesen. Diese ist in ihrer allgemeinen Form folgende

$$n^2 = b^2 + \sum_1^n \frac{M_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad ,$$

worin in der Summe für jeden Absorptionsstreifen, also für jedes Gebiet metallischer Reflexion ein besonderes Glied zu nehmen ist. Wenn der äußerste (n^{te}) Absorptionsstreif noch ziemlich weit entfernt von dem Gebiete ist, für welches Beobachtungen vorliegen, so läßt sich die Formel durch Entwickelung auch schreiben

$$n^2 = a^2 + \sum_1^{n-1} \frac{M_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} - K\lambda^2 - K_1\lambda^4 \quad .$$

In manchen Fällen wird diese zweite Darstellung angewendet. Eine rationellere Schreibweise dieser HELMHOLTZ-KETTELERschen Formel ist die von MARTENS[1] benutzte

$$n^2 = m + \sum \frac{m_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad ,$$

deren Konstanten einfache Bedeutung haben, übrigens mit den Konstanten b, M_i in einfacher Beziehung stehen. Die Konstanten λ_i geben diejenigen Werte der Wellenlängen, für welche die Substanz metallische Reflexion zeigt. Man kann entweder aus der Darstellung von Dispersionsbeobachtungen durch die Formel die Werte dieser λ_i berechnen, oder man kann, wie es jetzt für einige Substanzen möglich ist, durch Beobachtung der Reststrahlen und deren Auflösung durch das Gitter die Wellenlängen metallischer Reflexion bestimmen und diese Werte in die Formel eintragen, um genauere Werte von M_i zu erhalten.

In dieser Weise sind die Dispersionsbeobachtungen für eine Reihe von Substanzen durch die KETTELER-HELMHOLTZsche Formel dargestellt worden.

27. RUBENS in Verbindung mit NICHOLS[2] und mit TROWBRIDGE[3] zeigten, daß für Steinsalz und Sylvin zur Darstellung der Dispersion die KETTELER-HELMHOLTZsche Formel mit drei Gliedern in der Form an

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{M_2}{\lambda_2^2 - \lambda^2}$$

ausreichend sei und bestimmten die Konstanten aus fünf Beobachtungen folgendermaßen:

	b^2	M_1	M_2	λ_1^2	λ_2^2
Steinsalz	5,1790	0,018496	8977,0	0,01621	3149,3
Sylvin	4,5531	0,0150	10747	0,0234	4517,1

In der gleichen Formel für Flußspat haben nach PASCHEN[4] die Konstanten die Werte

	b^2	M_1	M_2	λ_1^2	λ_2^2
Flußspat	6,09104	0,00612093	5099,15 oder 5102,07	0,008884	1258,47 oder 1259,19

Ebenso ergaben sich für einige andere der oben erwähnten Substanzen die Konstanten[5]

[1] F. F. MARTENS, DRUDES Ann. 6. 603. 1901. — [2] H. RUBENS und F. E. NICHOLS, WIED. Ann. 60. 418. 1897. — [3] H. RUBENS und A. TROWBRIDGE, ibid. 60. 724. 1897. — [4] F. PASCHEN, DRUDES Ann. 4. 303. 1901. — [5] H. RUBENS, WIED. Ann. 53. 267. 1898; 54. 476. 1895.

Digitized by Google

Name der Substanz	b^2	M_1	λ_1^2	M_2	λ_2^2
Quarz (ordentlich) .	4,57877	0,010654	0,010627	44,224	78,22
Flint (*O* 500) . . .	6,7716	0,03672	0,0404	1508,2	394,65
Schwefelkohlenstoff .	2,511	0,04736	0,0334	—	—
Xylol	2,177	0,0[illegible]037	0,0246	—	—
Benzol	2,194	0,02409	0,01714	—	—

Daß man bei den letzten drei Stoffen mit einem Wert von λ_1 ausreicht, welcher einem Absorptionsstreifen im Ultraviolett entspricht, während die Dispersion bis über $\lambda = 2\,\mu$ beobachtet ist, spricht dafür, daß diese Stoffe im Ultraroten nur Absorptionsstreifen besitzen, die bei sehr großen Wellenlängen liegen, wenigstens solche Absorptionsstreifen, die anomale Dispersion bedingen. In der Tat erweisen sich diese Stoffe für sehr lange Wärmestrahlen wieder als durchsichtig.

28. Aus dem berechneten Werte von λ_2 kann man schließen, bei welchen Wellenlängen im Ultrarot ein Absorptionsstreifen vorhanden ist. Zunächst ergibt sich für Quarz ein solcher bei $\lambda_2 =$ ungefähr $9\,\mu$. In der Tat hat NICHOLS[1] in diesem Gebiet metallische Reflexion beim Quarz gefunden. Zwischen 8 und $9\,\mu$ erwies sich der Quarz als vollkommen absorbierend. Für Flußspat würde sich aus den obigen Zahlen die Wellenlänge metallischer Reflexion zu etwa $36\,\mu$, für Steinsalz zu etwa 56 und für Sylvin zu etwa $67\,\mu$ berechnen. Die Bestätigung dieser Vorhersagen ist eine ausgezeichnete Leistung von H. RUBENS und sie bietet zugleich ein neues Mittel, um bestimmte Bezirke von Wellenlängen im ultraroten Gebiet abzugrenzen. Dies wird erreicht durch die Methode der Reststrahlen.

d) Die Reststrahlen.

29. Die drei Substanzen Flußspat, Steinsalz und Sylvin sind für die Wärmestrahlen bedeutend durchlässiger als alle anderen Substanzen. Indes hatte schon MAGNUS[2] gefunden, worauf später ausführlicher eingegangen werden wird, daß, wenn die Strahlen aussendende Wärmequelle erwärmtes Steinsalz selbst ist (bei 150°), daß dann eine Steinsalzplatte von dieser Strahlung nur $^1/_3$ hindurchläßt, $^2/_3$ absorbiert. Ebenso zeigten sich Flußspat und Sylvin für die Strahlen, die von ihnen selbst ausgehen, als ziemlich stark absorbierend, was übrigens aus dem KIRCHHOFFschen Gesetz direkt folgt. Wenn nun Steinsalz nach den obigen Darlegungen bei etwa $56\,\mu$ starke Absorption besitzt, so ist anzunehmen, daß Steinsalz selbst Strahlen aussendet, welche etwa diese Wellenlängen besitzen.

Andererseits aber hat MAGNUS auch gefunden, daß eine Flußspatplatte, die für alle übrigen Strahlen eine äußerst geringe Reflexion zeigt, die Strahlen, die von erwärmtem Steinsalz ausgehen, fast zu einem Drittel reflektiert, woraus zu schließen ist, daß die von dem Steinsalz ausgesendeten Strahlen einem Gebiet angehören, für welches Flußspat metallische Reflexion zeigt.[3]

Beim Quarz, den NICHOLS[4] mit dem Radiometer als Meßinstrument auf seine Reflexion untersucht, fand er in der Tat im Gebiet der Wellenlängen zwischen $7{,}4\,\mu$ und $8{,}4\,\mu$ metallische Reflexion. Während bei Wellenlängen, die kleiner als $7{,}4\,\mu$ sind, die Reflexion noch nicht $^1/_3\,\%$ betrug, erreichte sie bei $8{,}1\,\mu$ diejenige eines polierten Silberspiegels.

30. Diese Tatsachen und Überlegungen führten RUBENS und NICHOLS[5] zu einer neuen Methode, um langwellige Wärmestrahlen zu isolieren.

Wenn man die Strahlen einer beliebigen Wärmequelle auf eine Substanz fallen läßt, die bei einer bestimmten Wellenlänge starke Absorption und infolge

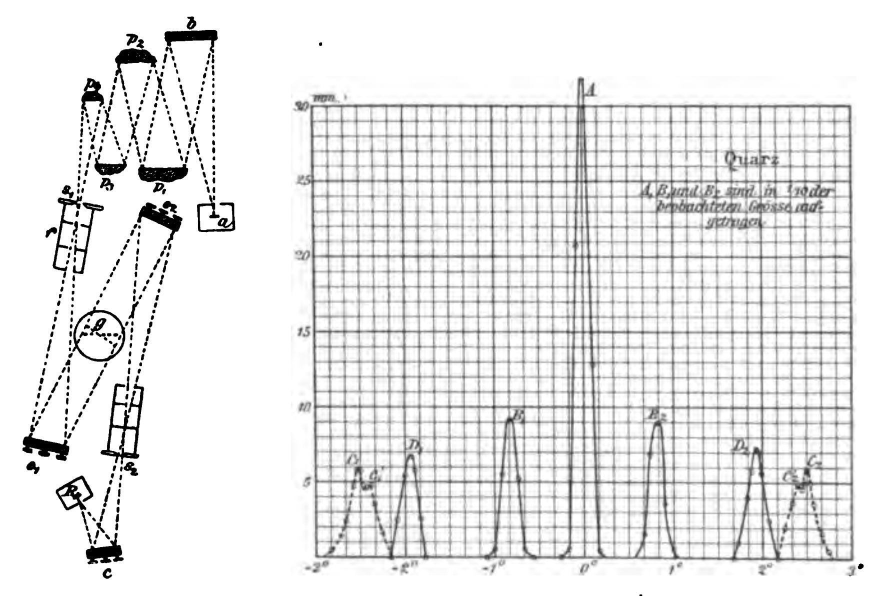
[1] F. E. NICHOLS, WIED. Ann. **10**. 413. 1897. — [2] G. MAGNUS, POGG. Ann. **139**. 445. 1870. — [3] Siehe Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (4) **43**. 3. 1872. — [4] F. E. NICHOLS, WIED. Ann. **60**. 413. 1892. — [5] H. RUBENS und F. E. NICHOLS, ibid. **60**. 418. 1897.

Digitized by Google

dessen metallische Reflexion besitzt, so wird das reflektierte Licht andere Intensitätsverhältnisse besitzen, als das auffallende. Läßt man dieses so reflektierte Licht noch einmal oder mehrmals von einer gleichartigen Fläche reflektieren, so wird das schließlich reflektierte Licht folgende Beschaffenheit haben. Es seien r und ϱ die reflektierten Intensitäten eines auffallenden Strahles von der Intensität 1 und den Wellenlängen l und λ. l möge diejenige Wellenlänge sein, für welche der Körper Absorption und metallische Reflexion besitzt. Dann ist r nahezu $= 1$. Dagegen sei λ eine Wellenlänge, für welche der Körper durchsichtig ist. Dann ist ϱ eine kleine Zahl, etwa von der Ordnung $1/20$. Sind J und J' die Intensitäten der einfallenden Strahlen für die beiden Wellenlängen, so werden die Intensitäten der reflektierten Strahlen nach n-maliger Reflexion sein

$$R = J . r^n \qquad R' = J' \varrho^n \quad .$$

Da ϱ ein nicht großer Bruch ist, während r nahezu $= 1$ ist, etwa $r = 1 - \delta$, wo δ eine kleine Zahl ist, so sieht man, daß bei wachsendem n R' sehr klein



Figur 57. Figur 58.

wird gegen R, so daß in dem schließlich reflektierten Lichte nur Strahlen von der Wellenlänge l in merklicher Intensität vorhanden sein werden. Infolge dessen kann man durch eine Anzahl von Reflexionen im wesentlichen Strahlen derjenigen Wellenlänge erhalten, für welche der angewandte reflektierende Körper ein Absorptionsgebiet besitzt. Dieser Gedanke ließ sich nun in der Tat verwirklichen.

Die Versuchsanordnung, die die Verfasser dazu benutzten, ist durch Figur 57 gekennzeichnet. Von der Wärmequelle a, gewöhnlich einem LINNEMANNschen Zirkonbrenner, fallen die Strahlen auf einen dünn versilberten Hohlspiegel b, der nur schwach konvergent macht und auf die Oberflächen $p_1\, p_2\, p_3\, p_4 \ldots$ wirft, von denen sie reflektiert werden, so daß schließlich auf dem Spalte s_1 eines Spiegelspektrometers $s_1\, e_1\, e_2\, s_2$ ein reelles Bild des Zirkonblättchens entsteht. Von dem Spalte s_2 fallen die Strahlen entweder direkt auf ein mit ihm verbundenes Bolometer, oder zuerst auf einen Hohlspiegel C von kurzer Brennweite und durch diesen auf ein Radiometer. Auf das Tischchen des Spektrometers kann man

Digitized by Google

ein Beugungsgitter[1] bringen, um die Wellenlänge zu messen. Das angewendete Beugungsgitter bestand aus parallelen Silberdrähten, deren Dicke 0,1858 mm und deren Abstand ebenso groß war. Das Bolometer, mit Platinmohr geschwärzt, war mit einem Panzergalvanometer verbunden, das Radiometer war ebenso wie das von NICHOLS (oben p. 247) benutzte, welches nur eine Verschlußplatte statt aus Flußspat vielmehr aus Chlorsilber hatte, welches letztere, wie die Vorversuche gezeigt hatten, selbst Wellen von $\lambda = 24\,\mu$ noch durchläßt.

31. Untersucht wurde zunächst Quarz. Nach viermaliger Reflexion war die Energie noch groß genug, um selbst im dritten Beugungsspektrum gemessen zu werden. Figur 58 gibt das erhaltene Beugungsbild, wobei die Ordinaten, die Radiometerausschläge, in A und $B_1\,B_2$ auf $^1/_{10}$ verkleinert sind. A ist das Hauptbild, B_1 und B_2 sind Spektra erster Ordnung eines Wellensystems, das aber aus zwei nahe beieinander liegenden Wellen besteht, wie man aus den entsprechenden Spektren dritter Ordnung $C_1\,C_1'$ und $C_2\,C_2'$ sieht. Außerdem ist noch rechts und links je ein weiteres Spektrum erster Ordnung D_1 und D_2 vorhanden, welches man aber nur erhält, wenn man die benutzten Strahlen nicht durch Steinsalz gehen läßt, sondern nur Spiegel zur Konzentration anwendet.

Die diesen Maxima entsprechenden Wellenlängen sind

$$\text{für } B_1\,B_2 \text{ ist } \lambda = 8{,}85\,\mu \quad , \qquad \text{für } D_1\,D_2 \text{ ist } \lambda = 20{,}75\,\mu \quad .$$

Durch das dritte Spektrum kann man noch $B_1\,B_2$ in zwei getrennte Wellen zerlegen, nämlich

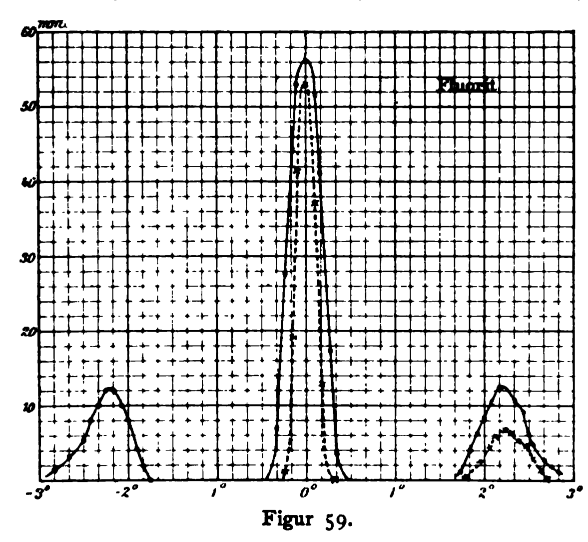
$$\text{für } C_1\,C_2 \text{ ist } \lambda = 9{,}02\,\mu \quad , \qquad \text{für } C_1'\,C_2' \text{ ist } \lambda = 8{,}50\,\mu \quad .$$

Das Quarz hat also an drei eng begrenzten Stellen im Ultrarot metallische Reflexion, nämlich bei

$$\lambda = 8{,}50\,\mu \quad , \qquad \lambda = 9{,}02\,\mu \quad , \qquad \lambda = 20{,}75\,\mu \quad .$$

In derselben Weise zeigte Glimmer bei viermaliger Reflexion Reststrahlen von den Wellenlängen

$$\lambda = 9{,}20\,\mu \quad , \qquad \lambda = 18{,}40\,\mu \quad , \qquad \lambda = 21{,}25\,\mu \quad .$$



Figur 59.

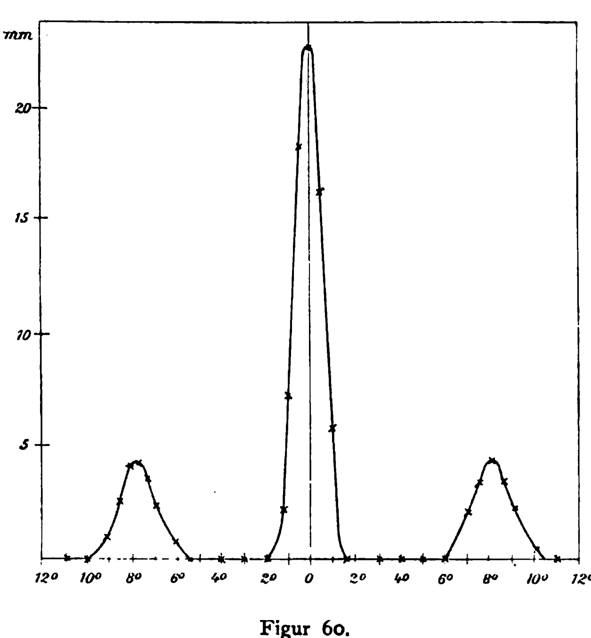
Für den Flußspat stellt Figur 59 das Beugungsspektrum dar (die ausgezogenen Linien geben eine, die punktierten eine zweite Beobachtungsreihe). Es

[1] H. RUBENS, Naturw. Rundschau 8. 36. 1893.

Digitized by Google

ergibt sich daraus, daß die Reststrahlen des Flußspats eine Wellenlänge von 24,4 μ besitzen.

32. In dieser Arbeit erhielten die Verfasser auch noch die Reststrahlen von Steinsalz, konnten jedoch deren Wellenlänge nicht bestimmen, da die Apparate dazu nicht empfindlich genug waren. Dies gelang ein Jahr später RUBENS und ASCHKINASS[1] hauptsächlich, indem sie statt des Bolometers die empfindlichere RUBENSsche Thermosäule benutzten. Als Wärmequelle wurde ein Auerbrenner ohne Zylinder benutzt. Fünf Steinsalzflächen bezw. Sylvinflächen genügten, um reine Reststrahlen zu erzeugen. Die Figuren 60 und 61 geben die Beugungsbilder, Figur 60 von den Reststrahlen des Steinsalzes, Figur 61 von denen des Sylvins. Die entsprechenden Wellenlängen ergaben sich bei

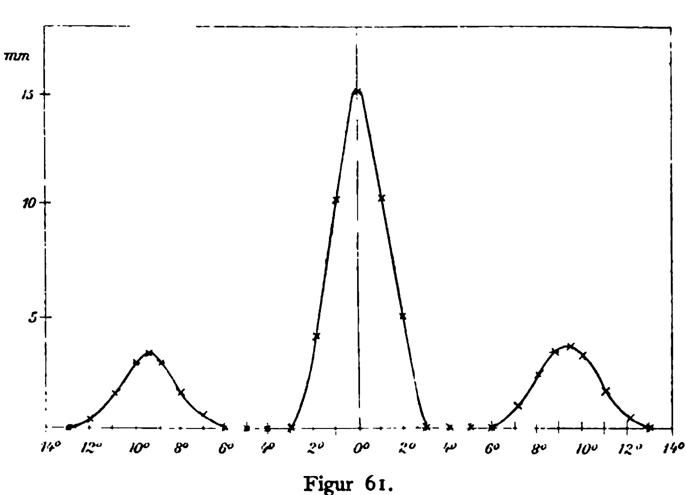


Figur 60.

Steinsalz $\lambda = 51{,}2\,\mu$,

Sylvin $\lambda = 61{,}1\,\mu$.

Mit diesen verfeinerten Hilfsmitteln konnte RUBENS[2] auch zeigen, daß die Reststrahlen des Flußspats nicht einer einzigen Wellenlänge angehören, sondern



Figur 61.

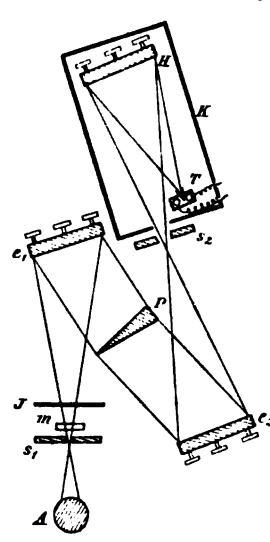
einem größeren Bezirke. Das Maximum der reflektierten Intensität liegt bei $\lambda = 24{,}0\,\mu$. Eine Einbuchtung der Beugungskurve liegt bei der Wellenlänge

[1] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, WIED. Ann. **65**. 271. 1898. — [2] H. RUBENS, ibid. **69**. 576. 1899.

Digitized by Google

$\lambda = 31{,}6\,\mu$ und es ist wahrscheinlich, daß der Flußspat in dem ganzen Gebiet zwischen $\lambda = 24{,}0\,\mu$ und $\lambda = 31{,}6\,\mu$ starke metallische Reflexion zeigt.

33. Bei der Untersuchung der Absorption von verschiedenen Körpern für diese langwelligen Reststrahlen beobachteten RUBENS und ASCHKINASS, daß eine Quarzplatte, die für die Wellenlänge von $4{,}5\,\mu$ bis $24{,}4\,\mu$ gänzlich undurchlässig ist, die Reststrahlen des Steinsalzes und Sylvins wieder zu 61 bezw. 77 % hindurchläßt. Aus den Werten des Reflexionsvermögens ließ sich berechnen, daß der Quarz für die Reststrahlen des Steinsalzes einen Brechungsexponenten von 2,46, für die des Sylvins einen solchen von 2,12 besitze, also sehr viel größere Brechungsexponenten, als er sie nicht nur für die ultraroten Strahlen bis $4{,}5\,\mu$, sondern auch für die sichtbaren und ultravioletten Strahlen besitzt. Dies besagt, daß in diesem Gebiet der langen Wellen der Quarz anomale Dispersion besitzt und daß es daher möglich sein muß, durch ein spitzwinkliges Prisma aus Quarz die langwelligen Strahlen einer Strahlenquelle von den kurzwelligen getrennt zu erhalten und sie nicht an dem roten, sondern hinter dem violetten Ende des Spektrums zu finden. Sie werden eben viel stärker gebrochen als die violetten Strahlen ($n = 1{,}55$). Durch ein Quarzprisma kann man daher aus dem Strahlenkomplex einer Energiequelle die langwelligen Strahlen isolieren. Um dies zu prüfen, wurde eine Versuchsanordnung gewählt[1], die in Figur 62 dargestellt ist. Ein Auerbrenner A ohne Zylinder warf seine Strahlen auf den Spalt s_1 eines Spiegelspektrometers s_1, e_1, e_2, s_2. Durch das spitzwinklige Quarzprisma p wurden die Strahlen abgelenkt und fielen durch den Spalt s_2 auf einen Hohlspiegel H, der sie auf die empfindliche Thermosäule T konzentrierte. In dem Gebiet, welches dem Brechungsexponent 1,8 bis 3,0 entspricht, zeigten sich nun in der Tat überall starke Ausschläge. Zum Teil rühren diese von ultravioletter Strahlung her, denn sie werden durch eine Steinsalzplatte m, die man in den Strahlenweg stellt, nicht absorbiert. An gewissen Stellen aber findet eine solche Absorption statt und sie entspricht den Wellen größerer Wellenlänge. Diese Absorption ist auf ein verhältnismäßig kleines Gebiet beschränkt und ihr Maximum ließ sich sehr genau feststellen. Durch Beugungsversuche ergab sich für dieses Maximum die Wellenlänge $\lambda = 56\,\mu$, der zugehörige Brechungsexponent des Quarzes $n = 2{,}185$, so daß man damit eine neue, genau zu reproduzierende Strahlung von großer Wellenlänge besitzt.



Figur 62.

III. Regelmäßige und diffuse Reflexion von Wärmestrahlen.

a) Allgemeines.

34. Daß die Wärmestrahlen von spiegelnden Flächen reflektiert werden und zwar unter demselben Winkel, mit dem sie auf die spiegelnde Fläche auffallen, ist am einfachsten von MELLONI gezeigt worden, indem er auf seiner optischen Bank einen Glasspiegel schief unter 45° gegen die auffallenden Strahlen anbrachte und senkrecht zur optischen Bank auf eine Schiene die Thermosäule aufstellte. Sie zeigte dann die durch die reflektierten Strahlen entstandene Er-

[1] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, ibid. **67**. 459. 1899.


Digitized by Google

wärmung. Dasselbe kann man bei anderer Stellung des Spiegels und der Thermosäule erreichen und so das Reflexionsgesetz durch Versuche beweisen.

Eine Folge aus dem Reflexionsgesetz ist die Wirkung von Hohlspiegeln. Nach dem Vorgang von MARIOTTE[1] und SCHEELE[2] sind diese Versuche insbesondere von TYNDALL[3] in eleganter Weise ausgeführt worden. Er brachte vor einen Hohlspiegel aus versilbertem Kupfer eine erhitzte Kupferkugel und stellte in den Weg der Wärmestrahlen eine Thermosäule. Dieselbe gab erhebliche Ausschläge, selbst in großer Entfernung von der Kupferkugel, bei der sie ohne den Hohlzylinder keine Wirkung mehr gezeigt hätte. Ferner brachte er ein Paar konjugierte Hohlspiegel so an, daß der eine an der Decke des Beobachtungsraumes hängt, der andere auf dem Experimentiertisch liegt. Wird in den Brennpunkt des oberen eine Flasche mit heißem Wasser gestellt, so gibt die Thermosäule, die in dem Brennpunkte des unteren Spiegels sich befindet, einen Ausschlag nach der einen Seite. Wird in den Brennpunkt des oberen Spiegels ein Gefäß mit Kältemischung gestellt, so gibt die Thermosäule unten einen Ausschlag nach der anderen Seite. Diese Erscheinungen lassen sich noch vielfach variieren.[4]

Wie in der Optik muß man bei der Reflexion der Wärmestrahlen die Körper je nach ihrem Verhalten bei der Reflexion in Klassen einteilen:

Thermisch spiegelnd sind diejenigen Körper, welche alle auf sie fallenden Wärmestrahlen regelmäßig reflektieren.

Thermisch schwarz ist ein Körper, welcher alle auf ihn fallenden Wärmestrahlen absorbiert, sie weder regelmäßig noch diffus reflektiert.

Thermisch weiß ist ein Körper, der alle auf ihn fallenden Wärmestrahlen diffus reflektiert.

Thermisch farbig ist ein Körper, der einen Teil der auf ihn fallenden Wärmestrahlen absorbiert, während er die anderen zum Teil diffus reflektiert, zum Teil hindurchläßt und zwar ist seine thermische Farbe die Farbe der diffus reflektierten Wärmestrahlen.

b) Diffuse Reflexion.

35. Die Untersuchung nichtmetallischer reflektierender Flächen auf ihre thermische Farbe wurde schon von MELLONI[5] begonnen, dann namentlich von KNOBLAUCH[6] ausführlich fortgeführt. Seine Methode bestand darin, daß er die von verschiedenen Körpern diffus reflektierten Wärmestrahlen dadurch prüfte, daß er sie durch diathermane Körper hindurchgehen ließ und mittels der Thermosäule untersuchte, wie die Verhältnisse der durchgehenden Strahlen vor und nach der Reflexion sich verhielten. Als diathermane Körper benutzte er 1. dunkelrotes Glas, 2. hellrotes Glas, 3. gelbes Glas, 4. blaues Glas, 5. grünes Glas, 6. farbloses Glas, 7. Alaun, 8. Steinsalz, 9. Kalkspat, 10. Gips.

Bezeichnet man die auf die Vorderfläche der diathermanen Platte fallenden Wärmemengen jedesmal mit 100, so ergaben sich nach dem Durchgang durch die Platte folgende Werte, die also direkt einen Einblick in die diffus reflektierten bezw. auswählend absorbierten Wärmemengen gestatten:

Von 100 auffallenden Strahlen gingen durch die einzelnen diathermanen Körper hindurch folgende Beträge, wenn die auffallenden Strahlen waren

[1] E. MARIOTTE, DOVE Rep. 4. — [2] K. W. SCHEELE, DOVE Rep. 4. — [3] J. TYNDALL, Wärme, 4. Aufl., p. 348 ff. — [4] Einige einfache Versuche gibt E. MACH, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. 7. 113. 1894. — [5] M. MELLONI, Ann. Chim. Phys. (2) 75. 337. 1840; POGG. Ann. 52. 421. 1841. — [6] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. 65. 581. 1845; 71. 1. 1847; 109. 595. 1868.

Digitized by Google

Diathermane Körper	a) unreflektiert	b) reflektiert von									
		Platin	Gips	Karmin	Kupferoxyd	rotem Taft	weißem Samt	schwarzem Papier	weißer Wolle	Holz	grünem Wachstuch
Dunkelrotes Glas	38	36	48	56	48	53	48	36	48	46	44
Hellrotes Glas	50	48	64	74	64	71	64	48	64	61	58
Gelbes Glas	49	48	62	76	62	62	62	48	62	62	55
Blaues Glas	28	31	39	45	39	39	39	24	39	39	34
Grünes Glas	11	12	20	14	14	14	20	12	20	20	20
Farbloses Glas	62	61	89	89	72	83	89	61	83	83	72
Alaun	54	51	69	60	51	69	69	48	69	63	57
Steinsalz	62	65	85	90	81	85	85	65	85	85	75
Kalkspat	62	60	89	89	74	89	89	60	89	89	74
Gips	62	59	86	82	63	82	86	55	86	82	63

36. Wichtige Untersuchungen über die Farbe der reflektierten Wärmestrahlen führte MAGNUS[1] aus.

Zunächst wendete er beliebige Wärmequellen an, die eine ganze Menge von Strahlen ergaben und zeigte, daß, wenn diese Strahlen unter 45° auf die reflektierenden Flächen auffielen, von ihnen reflektiert wurde bei

Silber zwischen 83 und 90 %		Steinsalz zwischen 5 und 12 %
Glas „ 6 „ 14 %		Flußspat „ 6 „ 10 %

Als er jedoch als Wärmequelle Steinsalz nahm, welches auf 150° erhitzt war, so reflektierte der Flußspat von dieser Wärme

28—30 % ,

während Silber, Glas, Steinsalz davon nicht mehr als von den anderen Wärmestrahlen reflektierten.

Es geht daraus hervor, daß für diejenigen Strahlen, welche erhitztes Steinsalz aussendet, der Flußspat ein Gebiet metallischer Reflexion besitzt, indem er nämlich diese Strahlen in viel größerem Betrage reflektiert, als andere. Diese Schlußfolgerung wurde zwar von MAGNUS selbst nicht gezogen, aber Lord RAYLEIGH[2] und RUBENS[3] zogen sie und der letztere gelangte dadurch zu der Methode der Reststrahlen, die oben besprochen wurde (Nr. 29 f.).

37. Die diffuse Reflexion von matten, nicht metallischen Oberflächen wurde zunächst von MELLONI[4], dann von DESAINS[5], von PROVOSTAYE und DESAINS[6] untersucht, insbesondere um die Frage zu entscheiden, wie sich die Intensität der diffus reflektierten Strahlen mit dem Winkel ändert, den die Richtung des reflektierten Strahles mit der der auffallenden Strahlen bildet. Obwohl PROVOSTAYE und DESAINS darüber einige allgemeine Sätze abgeleitet zu haben glaubten, war die Frage doch nicht erledigt, und insbesondere deswegen nicht, weil die diffuse Reflexion doch jedenfalls von der Art der reflektierenden Oberfläche wesentlich abhängt. Die Untersuchung dieser Erscheinungen wurde erst zu einem Abschluß gebracht durch eine Arbeit von K. ÅNGSTRÖM[7], welcher statt der von den früheren Beobachtern benutzten Thermosäule das weit empfindlichere Bolometer anwendete. Die matten Oberflächen wurden dadurch erzeugt, daß man schwarzes Papier mit verschiedenen Körpern bedeckte. Um die Art der Beobachtung zu zeigen, seien die Resultate mit Magnesiumoxyd angeführt. Es bedeutet darin

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. **138**. 174. 1869. — [2] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (4) **43**. 3. 1872. — [3] H. RUBENS, Rapport au congrès international de physique II. 160. 1900. — [4] M. MELLONI, POGG. Ann. **52**. 1841. — [5] P. DESAINS, ibid. **74**. 147. 1848. — [6] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **34**. 192. 1852. — [7] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **26**. 253. 1885.

Digitized by Google

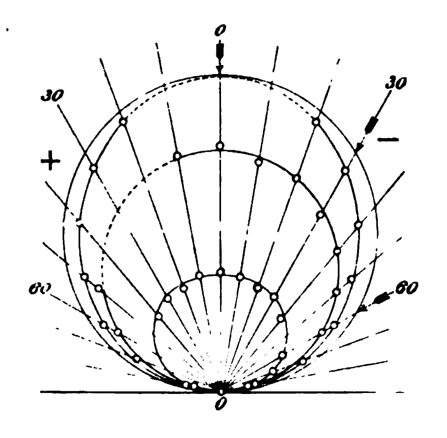
i den Einfallswinkel der Strahlen,
w den Winkel zwischen der Flächennormale und dem beobachteten, diffus reflektierten Strahle (Emanationswinkel),
S_{iw} die bei bestimmten i und w beobachtete Intensität.

Die diffus reflektierten Strahlen wurden beobachtet 1. in der Einfallsebene, 2. in der senkrecht dazu stehenden Ebene (zweite Hauptebene genannt).

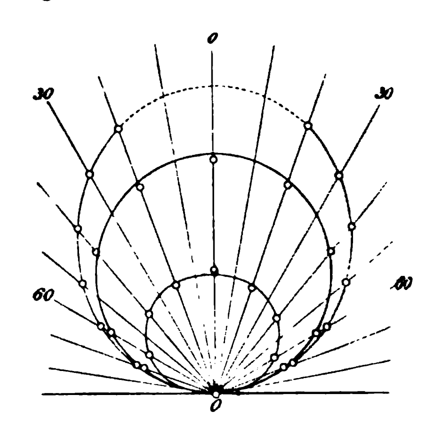
Magnesiumoxyd.

	Einfalls-winkel i	Emanationswinkel w = 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1. Einfallsebene	0°	—	—	49,0	43,8	37,4	29,8	23,1	14,5	7,0
	30	42,3	40,4	38,8	34,5	31,5	27,5	20,3	14,7	6,8
	60	20,0	19,5	18,2	17,9	16,0	—	13,8	10,6	5,5
	ω	—	48,1	43,0	34,0	26,7	19,5	13,6	10,2	19,6
2. Hauptebene	30	40,7	—	38,0	—	32,0	—	21,3	13,3	
	60	21,0	—	19,0	—	17,5	—	12,8	—	

Aus diesen Beobachtungen hat der Verfasser **Diffusionskurven** konstruiert, indem er die entsprechenden Intensitäten S_{iw} in der Richtung des diffus reflektierten Strahles von einem Punkte aus auftrug und dies für die verschiedenen



Figur 63.



Figur 64.

Einfallswinkel tat. Figur 63 gibt diese Figur für Magnesiumoxyd in der Einfallsebene, Figur 64 für die zweite Hauptebene. Die drei Kurven in jeder Figur beziehen sich auf die Einfallswinkel 0°, 30°, 60°. Die Kurven sind Ellipsen und man kann aus der Beobachtung das Achsenverhältnis μ dieser Ellipsen entnehmen. Es ergab sich

	μ für i = 0°	i = 30°	i = 60°
Magnesiumoxyd	1,09	1,00	0,89
Kreide	1,15	1,05	0,88
Kohlensaure Magnesia	1,10	1,03	0,80
Alaunpulver	1,04	0,97	0,75
Steinsalzpulver	1,07	0,98	0,91
Zinnober	1,14	1,00	0,77
Bleichromat	1,15	1,00	0,71
Baryumsulfat	1,11	1,02	0,83

Digitized by Google

Die hier angeführten Substanzen zeigen fast gar keine regelmäßige, sondern nur diffuse Reflexion. Sie bilden daher vollständig matte Flächen. Die anderen untersuchten Substanzen zeigten sowohl diffuse, wie regelmäßige Reflexion. Es waren dies:

Zinkoxyd, gegossener Gips, geschliffener Gips, Schwefelblumen, Briefpapier, geschliffenes Eisen, geschliffenes Kupfer.

38. Bei den vollkommen matten Flächen lassen sich aus den Beobachtungen folgende Gesetze entnehmen:

Es sei S_{io} die Intensität des diffus reflektierten Strahles in der Richteng der Normale und zwar im Abstande 1 vom Flächenelement, wenn die Wärme unter dem Einfallswinkel i auffällt. S_{io} ist zugleich die Rotationsachse des Diffusionsellipsoids. Ist μ_i das Achsenverhältnis des Ellipsoids, so ist die Intensität des unter dem Winkel w diffundierten Strahles

$$S_{iw} = S_{io} \frac{\cos w}{1 + (\mu_i^2 - 1)\sin^2 w} \quad .$$

Ferner ist

$$S_{iw} = S_{wi} \quad .$$

Folglich ist auch, in leicht verständlicher Beziehung,

$$S_{io} = S_{oo} \frac{\cos i}{1 + \varepsilon \sin^2 i} \quad ,$$

wo ε eine Konstante ist und S_{oo} die Intensität des senkrecht reflektierten Strahles, der zu dem senkrecht einfallenden Strahle gehört. Die ganze Diffusion wird also ausgedrückt durch

$$S_{iw} = S_{oo} \frac{\cos w \cdot \cos i}{[1 + (\mu_i^2 - 1)\sin^2 w](1 + \varepsilon \sin^2 i)} \quad .$$

Die Werte von S_{io}, aus denen sich S_{oo} durch Interpolation berechnet, sind für einige Substanzen folgende:

	0° (S_{oo})	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Magnesiumoxyd	(53,0)	48,0	42,2	36,0	29,2	20,0	12,8	5,9
Alaunpulver	(29,5)	27,6	—	20,5	—	11,6	—	3,5
Steinsalzpulver	(55,0)	49,9	—	38,7	—	22,8	—	7,2
Zinnober	(58,0)	52,3	—	37,0	—	20,5	—	6,4

Die gesamte diffundierte Wärmemenge ist

$$D = 2\pi S_{io} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos w \sin w \, d w}{1 + (\mu_i^2 - 1)\sin^2 w} = 2\pi S_{io} \frac{1}{\mu_i^2 - 1} \log \mu_i \quad .$$

Die Wärmefarbe hat auf die Diffusion keinen Einfluß. Für die Diffusion von Russ fand der Verfasser

$$S_{0,40} = 1{,}11 \qquad S_{0,60} = 0{,}67 \qquad S_{10,10} = 1{,}39 \quad ,$$

daraus

$$S_{00} = 1{,}2 \qquad \text{und} \qquad D = 360 \quad .$$

Die gesamte auffallende Intensität J war 14990, so daß die Absorption des Rußes in Prozenten der auffallenden Wärme

Digitized by Google

$$\frac{A}{J} = \frac{J-D}{J} = \frac{14630}{14990} = 97{,}6\,\%$$

ist.

Für Schichten verschiedener Dicke ergab sich das Gesetz, daß mit zunehmender Dicke die Diffusion bis zu einem Maximum wächst, und zwar um so schneller, je größer die Einfalls- und Diffusionswinkel sind. Für die Schicht der maximalen Diffusion ist[1]

$$S_{iw} = S \cdot \frac{C}{k} \, \frac{\cos i \cos w}{\cos i + \cos w}$$

Die Versuche von VILLARI[2] und DEVENTER[3], welche weiter unten besprochen werden, finden durch diese Resultate des Verfassers eine Erklärung.[4]

c) Regelmäßige Reflexion von nicht metallischen Flächen.

39. Die Frage, wie sich die Intensitätsverhältnisse der regelmäßig reflektierten Strahlen ergeben, wenn sie unter verschiedenen Einfallswinkeln auftreffen und wie diese sich gestalten, wenn die einfallenden Strahlen unpolarisiert oder unter bestimmten Azimuten polarisiert sind, wurde zuerst quantitativ von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[5] untersucht, welche fanden, daß die Formeln von FRESNEL für Glas genau bestätigt wurden. Ist J die Intensität der einfallenden, natürlichen Wärmestrahlen, R die der reflektierten Strahlen, ist i der Einfalls- und r der Brechungswinkel, so ist nach FRESNEL

$$\frac{R}{J} = \frac{1}{2}\,\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{tang}^2(i-r)}{\mathrm{tang}^2(i+r)} .$$

Nach ihren Beobachtungen war dieses Verhältnis R/J folgendes, wobei der Brechungswinkel des Glases zu 1,52 angenommen wurde:

Einfalls-winkel	$\frac{R}{J}$ beob.	$\frac{R}{J}$ berech.	Einfalls-winkel	$\frac{R}{J}$ beob.	$\frac{R}{J}$ berech.
20°	5,03	5,0	60°	17,99	18,3
30	6,12	6,1	70	30,6	30,8
40	8,08	8,1	75	40,7	40,8
50	11,66	11,7	80	55,1	54,6

Weitere Versuche von MAGNUS[6] und von DESAINS[7] ergaben ebenfalls, daß die FRESNELschen Formeln für Glas sich bestätigten, während sie für Metalle, wie zu erwarten, nicht bestätigt wurden.[8] Diese Untersuchung wurde dann von KNOBLAUCH[9] ausführlich aufgenommen. Er untersuchte zunächst die Reflexion von schwarzem Glase und zwar von Sonnenstrahlen, die durch ein NICOLsches Prisma gingen, deren durch die stumpfen Ecken gehender Hauptschnitt erstens parallel, zweitens senkrecht zur horizontalen Reflexionsebene, drittens unter 45° gegen diese geneigt war. Letztere Anordnung, wobei der Winkel einmal $+45^0$, das andere Mal -45^0 war, wurde an Stelle der nicht polarisierten Strahlen angenommen. Wird die Intensität der reflektierten Strahlen beim Einfallswinkel 15° gleich Eins gesetzt, so ergeben sich folgende Zahlen:

[1] Über die entsprechende optische Frage siehe H. WRIGHT, DRUDES Ann. **1.** 17. 1900. — [2] E. VILLARI, Beibl. **3.** 33. 1879. — [3] J. G. VAN DEVENTER, ibid. **4.** 462. 1880. — [4] Siehe auch GODARD, Journ. de Phys. (2) **7.** 435. 1888. — [5] H. DE LA PROVOSTAYE und P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **27.** 109. 1849. — [6] G. MAGNUS, POGG. Ann. **127.** 600. 1866. — [7] P. DESAINS, C. R. **74.** 1102. 1985. 1215. 1872. — [8] Siehe auch einen dahingehenden Versuch von H. RUBENS, WIED. Ann. **37.** 260. 1889. — [9] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann., Jubelband, 289. 1874.

Digitized by Google

Einfallswinkel	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°
Hauptschnitt des Nikols vertikal	1,00	1,67	3,33	5,00	8,33	13,33	20,00
45°	1,00	1,00	1,00	1,50	3,00	6,90	9,00
horizontal . .	1,00	0,50	0,40	0,25	0,00	0,75	3,91

Daraus folgt:

1. Die Intensität der natürlichen Strahlen wächst bei der Reflexion mit dem Einfallswinkel.

2. Bei zusammenfallender Polarisations- und Reflexionsebene steigt sie erheblich mit dem Einfallswinkel.

3. Bei gekreuzten Polarisations- und Reflexionsebenen nimmt sie bis zum Polarisationswinkel 55° ab, um dann zuzunehmen.

Während bei diesen Versuchen die auffallende Wärmemenge bei den verschiedenen Stellungen des Nikols nicht dieselbe war, sondern nur bei je einem Satz von Einfallswinkeln dieselbe bleibt, wurde bei den folgenden Versuchen durch Blenden von verschiedener Öffnung bewirkt, daß die auffallende Wärmemenge stets konstant war. Es ergaben sich so bei einer reflektierenden farblosen Glasplatte folgende Zahlen:

Einfallswinkel	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°	85°
Nikol vertikal . .	4,05	1,25	1,56	2,12	3,35	5,54	5,70	12,25
45°	0,85	0,95	1,12	1,50	2,14	3,37	6,19	10,09
horizontal . . .	0,50	0,45	0,37	0,15	0,00	0,73	2,42	7,17

Daraus folgt: bei vertikalem Hauptschnitt ist die reflektierte Wärmemenge größer als bei 45° und wieder größer als bei horizontalem Hauptschnitt.

d) Reflexion nichtmetallischer Körper im Gebiete starker Absorption.

40. Während bei den durchsichtigen Körpern normal die reflektierte Energie nur wenige Prozente der auffallenden Energie beträgt, wird das anders, wenn man solche Wellen auffallen läßt, für die der Körper starke metallische Absorption besitzt, so daß er im Spektrum an diesen Stellen Absorptionsstreifen oder -Bänder zeigt. An solchen Stellen nimmt die Energie der reflektierten Strahlen, bezogen auf die der einfallenden Strahlen, bedeutende Werte an.

Derartige Erscheinungen beobachtete NICHOLS[1], als er mit dem Radiometer die Reflexion der ultraroten Strahlen von $\lambda = 4{,}2\,\mu$ bis $\lambda = 9{,}02\,\mu$ an einer senkrecht zur optischen Achse geschliffenen Quarzplatte maß, indem er sie mit der eines Silberspiegels verglich. Die nahezu senkrechte Reflexion zeigt von $\lambda = 4{,}5$ an, wo sie 3,4 % betrug, ein langsames Abnehmen bis zu $\lambda = 7{,}4\,\mu$, wo sie nur noch 0,29 % betrug. Aber von $\lambda = 7{,}5\,\mu$ bis $\lambda = 8{,}4\,\mu$ zeigt sie ein außerordentlich rasches Wachsen bis zu 75 %, nimmt dann weiter bis auf 51 % ab bei $\lambda = 8{,}6\,\mu$, um nochmals ein Maximum von 66 % bei $\lambda = 8{,}8\,\mu$ zu erreichen und dann regelmäßig bis $9\,\mu$ und weiter zu fallen. Es folgt daraus, daß in der Nähe von $\lambda = 8{,}4\,\mu$ und $\lambda = 8{,}8\,\mu$ der Quarz zwei Gebiete starker Reflexion, also starker Absorption besitzt.

Im Gebiet von $\lambda = 4$ bis $\lambda = 7{,}5\,\mu$ sind die reflektierten Energien gering. Etwaige Maxima und Minima zeigen sich dort besser im durchgelassenen Teile.

[1] E. F. NICHOLS, WIED. Ann. 60. 408. 1897.


Digitized by Google

In der Tat zeigte eine ebensolche dünne Quarzplatte (Dicke $d = 18\,\mu$) zwischen $\lambda = 4{,}2\,\mu$ und $\lambda = 7\,\mu$ fünf Maxima und vier Minima, von denen drei sehr scharf sind. Über $7\,\mu$ hinaus ist die Durchlässigkeit äußerst gering. Bei $\lambda = 8{,}1\,\mu$ geht durch eine Platte von $2\,{}^1/_4$ Wellenlänge Dicke kaum $0{,}5\,{}^0/_0$ der auffallenden Energie hindurch. Zwischen $\lambda = 8{,}1\,\mu$ und $\lambda = 9\,\mu$ schien keine Energie mehr durch die Platte hindurchzugehen.

Eben dieselbe Erscheinung der starken Reflexion in gewissen Gebieten der Wellenlängen zeigt sich bei Flußspat, Steinsalz, Sylvin u. s. w. und auf ihr beruht die Methode der Reststrahlen, welche oben (p. 265) auseinandergesetzt wurde.

41. Nachdem es durch die Reststrahlen gelungen war, bestimmte Strahlen von großer Wellenlänge zu erzeugen, untersuchte RUBENS in Verbindung mit NICHOLS[1], dann mit ASCHKINASS[2] auch das Reflexionsvermögen verschiedener Substanzen für diese Substanzen. Die Metalle zeigen allgemein vollständige Reflexion. Die anderen Substanzen ergaben die in den folgenden Tabellen verzeichneten Reflexionsvermögen, aus welchen nach den FRESNELschen Formeln zugleich der Brechungsexponent berechnet und sein Quadrat mit der Dielektrizitätskonstante in Beziehung gesetzt ist.

Tabelle der Reflexionsvermögen für lange Wärmestrahlen.

Substanz	Reststrahlen des Flußspates $\lambda = 23{,}7$		Reststrahlen des Steinsalzes $\lambda = 51{,}2$		Reststrahlen des Sylvins $\lambda = 61{,}1$		Dielektrizitätskonstante
	Reflexionsvermögen	n^2	Reflexionsvermögen	n^2	Reflexionsvermögen	n^2	
Flußspat . .	71,5	—	31,0	12,3	20,4	7,0	6,8
Quarz . . .	41,7	26,3	17,8	6,1	13,0	4,5	4,6
Glimmer . .	28,7	11,0	13,4	4,6	—	—	—
Spiegelglas .	19,7	6,50	15,7	5,3	11,3	4,0	4—7
Silikatflintglas	—	—	13,7	4,8	—	—	3,0—9,8
Schwefel . .	11,4	3,80	9,5	3,6	—	—	3,2—4,0
Sylvin . . .	2,0	1,74	30,7	—	80,0	—	—
Steinsalz . .	1,7	1,49	81,5	—	52,6	—	—

Für die langen Wellen zeigen die Brechungsexponenten, außer natürlich an den Stellen größter Absorption, erhebliche Annäherung an die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante (vgl. den Abschnitt: Anomale Dispersion).

e) Reflexion von Metallen.

α) Polarisationswinkel.

42. Während die Resultate an nicht metallischen Flächen im großen und ganzen mit den von FRESNEL oder NEUMANN aufgestellten Intensitätsformeln übereinstimmen, ergaben sich bei der Reflexion von Metallen ganz abweichende quantitative Verhältnisse, wie man aus den optischen Erscheinungen bereits vorher wissen konnte. In einer speziell den Metallen gewidmeten Untersuchung fand KNOBLAUCH[3] folgende wichtige quantitative Resultate, wobei zur Vergleichung die in der oben angeführten Tabelle enthaltenen Zahlen für Glas dienen.

[1] H. RUBENS und E. F. NICHOLS, WIED. Ann. **60**. 445. 1897. — [2] H. RUBENS und E. ASCHKINASS, ibid. **65**. 252. 1898. — [3] H. KNOBLAUCH, WIED. Ann. **1**. 1. 1877.

Digitized by Google

Intensität der von den Platten reflektierten Wärmestrahlen.

Einfallswinkel	Nikol	15°	25°	35°	45°	55°	65°	70—73°	75°	85°
Stahl . .	vertikal	3,75	4,00	4,00	4,25	4,50	4,75	—	5,00	6,00
	45°	3,62	3,69	3,75	3,94	4,25	4,44	—	4,62	5,00
	horizontal	3,25	3,00	3,00	2,75	2,50	2,25	—	2,00	2,75
Nickel . .	vertikal	3,90	4,00	4,12	4,25	4,50	4,25	—	4,80	5,00
	45°	3,65	3,65	3,75	3,87	4,00	4,12	—	4,25	4,50
	horizontal	3,40	3,40	3,27	2,90	2,77	2,40	—	2,02	3,15
								72,5°		
Zink . .	vertikal	5,00	5,25	5,55	6,00	6,18	7,00	7,50	7,50	7,75
	45°	4,63	4,88	5,25	5,25	5,43	5,57	5,62	5,87	6,19
	horizontal	4,50	4,50	4,25	4,00	4,00	3,25	3,00	3,25	4,25
								70°		
Neusilber .	vertikal	4,25	4,35	4,50	4,15	5,00	5,25	5,50	5,75	6,25
	45°	4,20	4,20	4,20	4,35	4,50	4,50	4,75	4,87	5,12
	horizontal	4,00	4,00	3,95	3,85	3,70	2,45	3,20	3,20	4,45
								70°		
Kupfer .	vertikal	4,90	5,00	5,00	5,00	5,50	5,50	5,85	6,25	6,50
	45°	4,70	4,70	4,70	4,80	5,12	5,12	5,31	5,50	6,00
	horizontal	4,30	4,25	4,15	4,00	4,00	3,50	3,00	3,25	4,00
								73°		
Silber . .	vertikal	5,25	5,25	5,25	5,25	5,05	5,60	5,75	5,75	5,25
	45°	5,25	5,25	5,25	5,25	5,37	5,37	5,37	5,50	4,65
	horizontal	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,00	5,85	5,20	3,62
								70°		
Gold . .	vertikal	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	5,00	5,00	5,25	5,62
	45°	4,60	4,65	4,65	4,65	4,65	4,65	4,65	4,65	4,90
	horizontal	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	3,62	3,37	3,62	4,37
								70°		
Messing .	vertikal	5,25	5,25	5,37	5,50	5,50	5,65	5,75	5,75	6,58
	45°	5,25	5,25	5,35	5,50	5,75	5,75	5,75	5,75	6,62
	horizontal	5,37	5,50	5,50	5,50	5,50	5,75	5,75	5,75	6,65

Aus diesen Zahlen folgt:

1. Bei vertikalem Nikol (Polarisationsebene ‖ Reflexionsebene) sind die reflektierten Intensitäten um so größer, je größer der Einfallswinkel ist.

2. Bei der Stellung des Nikols unter 45° ist diese Zunahme auch durchweg, aber in geringerem Grade vorhanden.

3. Bei horizontalem Nikol nimmt die Intensität ab bis zum Polarisationswinkel, der für verschiedene Metalle verschieden ist, und dann um so stärker zu.

Nur beim Messing ist kein Einfluß der Polarisation zu erkennen.

In keinem Falle aber wird die reflektierte Intensität am Polarisationswinkel Null, wie es bei nichtmetallischen Körpern der Fall ist.

Um den Einfluß der an den Spiegeln stattfindenden Polarisation besonders zu ermitteln, wurden die Wärmestrahlen unter 45° polarisiert auf den Spiegel geworfen (wobei die Strahlen sich angenähert wie unpolarisierte verhalten sollen), und nach der Reflexion durch einen zweiten Nikol geschickt, der alle verschiedene Stellungen annehmen konnte. Das Maximum zeigte die reflektierte Intensität dann, wenn der zweite Nikol vertikalen Hauptschnitt, das Minimum, wenn er horizontalen Hauptschnitt hatte.

Das Verhältnis dieses Maximums zu diesem Minimum wurde für die Metalle bei allen Einfallswinkeln festgestellt und ist in folgender Tabelle enthalten:

Digitized by Google

Einfallswinkel	15°	25°	35°	45°	55°	65°	70°	72,5°	75°	85°
Stahl	1,06	1,19	1,53	1,72	2,17	2,78	3,49	—	3,49	2,37
Nickel	1,09	1,12	1,25	1,38	1,50	2,20	3,24	—	3,24	1,44
Zink	1,10	1,20	1,23	1,30	1,62	2,04	2,35	2,50	2,20	1,63
Neusilber . . .	1,00	1,14	1,23	1,34	1,43	1,67	2,00	2,00	2,00	1,33
Kupfer . . .	1,20	1,22	1,22	1,28	1,28	1,40	1,67	1,70	1,52	1,10
Gold	1,00	1,00	1,00	1,00	1,08	1,17	1,25	—	1,17	1,00
								78°		
Silber	1,00	1,00	1,00	1,00	1,08	1,11	—	1,13	1,07	1,00
Messing . . .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Glas	—	1,61	3,44	10,80	∞	10,42	—	—	3,21	1,37

Beim Polarisationswinkel ist also das Verhältnis stets am größten und zwar in absteigender Reihe vom Stahl bis zum Messing, bei welchem letzteren überhaupt kein Unterschied vorhanden ist.

Diese Tatsachen führen zu der Annahme, daß bei den meisten Metallen elliptische Polarisation, beim Messing zirkulare, beim Glas dagegen lineare Polarisation eintritt.

Das Achsenverhältnis der Ellipse ergibt sich aus den angeführten Verhältnissen angenähert zu:

beim Stahl	10 : 18,681	beim Kupfer	10 : 13,038
beim Nickel	10 : 18,000	beim Gold	10 : 11,180
beim Zink	10 : 15,811	beim Silber	10 : 10,630
beim Neusilber	10 : 14,142	beim Messing	10 : 10.

43. Schon in dieser Abhandlung zeigte KNOBLAUCH, daß der Polarisationswinkel der Metalle für verschiedene Wärmefarben ein verschiedener ist. Ausführlicher untersuchte er dies in einer folgenden Arbeit.[1] Er bestimmte nämlich bei einer Reihe von Metallen die reflektierte Wärmemenge in der Nähe des Polarisationswinkels, jedoch so, daß die Wärmestrahlen nach der Reflexion durch ein analysierendes Prisma gingen und dann durch drei verschieden gefärbte Gläser gesandt wurden. Die auf die diathermane Platte fallenden Wärmemengen sind in jedem Falle durch 100 bezeichnet. Durch die Platten hindurch gingen dann folgende Wärmemengen:

Reflexion von	Einfallswinkel	55°	60°	65°	70°	72,5°	75°	77,5°	85°
Gold . . .	Rotes Glas	10		12,5	31,6		50		56
	Blaues Glas	30		25,0	24,9		24,6		20
	Orange Glas	30		32,0	46,7		65,4		72
Silber . . .	Rotes Glas		15			33			50
	Blaues Glas		25			21			17
	Orange Glas		40			54			70
Kupfer . . .	Rotes Glas		30			38			50
	Blaues Glas		25			25			25
	Orange Glas		40			57			75
Spiegelmetall .	Rotes Glas	19		20			26		34
	Blaues Glas	31		25			18		10
	Orange Glas	16		20			70		52
Blei	Rotes Glas	50			50				50
	Blaues Glas	30			30				30
	Orange Glas	80			80				80
Arsen . . .	Rotes Glas	63			63			63	63
	Blaues Glas	20			20			20	20
	Orange Glas	74			74			74	74

[1] H. KNOBLAUCH, WIED. Ann. 10. 654. 1880.


Digitized by Google

Man sieht daraus, daß namentlich beim Gold eine starke Abhängigkeit des Polarisationswinkels von der Wellenlänge vorhanden ist, weniger bei Silber und Kupfer und Neusilber, daß sie aber auch beim Spiegelmetall vorhanden ist, was beweist, daß eine auswählende Absorption die Ursache dieser Erscheinung ist.

Dagegen ist in Blei und Arsen keine Abhängigkeit von der Wärmefarbe zu bemerken.

Wenn man die Erscheinungen optisch beobachten könnte, so würde das reflektierte Licht, wenn man es durch einen auf Dunkel gestellten Analyseur beobachtet, vor Erreichung des Polarisationswinkels etwa blau, nach Überschreitung desselben gelb erscheinen, während beim Blei etwa das Feld für alle Einfallswinkel blau, beim Arsen gelb sich erhalten würde und nur die Intensität dieser Färbung wechseln würde. S. w. u. „selektive Reflexion".

β) Elliptische Polarisation.

44. Eine noch eingehendere Untersuchung über die elliptische Polarisation bei der Reflexion von Metallen führte KNOBLAUCH[1] weiter auf folgende Weise aus. Er suchte direkt durch das Experiment die Lage der Achsen der entstehenden Schwingungsellipse zu bestimmen. Zu dem Zweck ließ er die polarisierten Wärmestrahlen, nachdem sie unter bestimmten (aber immer variierten) Einfallswinkeln auf die Platte gefallen und von ihr reflektiert waren, durch einen zweiten Nikol gehen, der vor der Thermosäule stand. Dieser Nikol wurde mit seinem Hauptschnitte der Reihe nach auf 0^0, $22{,}5^0$, 45^0, $67{,}5^0$, 90^0, $112{,}5^0$, 135^0, $157{,}5^0$ eingestellt und jedesmal die Wärmeintensität gemessen. Die Quadratwurzeln dieser Intensitäten gaben die Amplitude für diejenige lineare Schwingung, welche mit der betreffenden Ebene des Hauptschnittes zusammenfiel.

Diese Amplituden wurden in einem Kreise von der Mitte aus auf den den einzelnen Stellungen des Nikols entsprechenden Radien nach beiden Seiten hin aufgezeichnet und man erhielt so eine Kurve, welche die Fußpunktkurve der betreffenden Schwingungsellipse ist. Die Achsen der Fußpunktkurve sind zugleich die Achsen der Ellipse, die damit vollständig bekannt ist.

Diese Ellipsen wurden festgestellt für Arsen, Gold, Kadmium, Kobalt, Messing, Silber, Stahl, Zink. In der Nähe des Polarisationswinkels war das Achsenverhältnis stets das kleinste, bei kleineren und größeren Einfallswinkeln wurden die Ellipsen mehr gestreckt. Das kleinste Achsenverhältnis war bei

Arsen und Kobalt	18 : 10	Kadmium und Zink	15 : 10
Stahl	17 : 10	Gold und Silber	11,5 : 10

Bei Messing war es 10 : 10 bei einem Einfallswinkel von $73{,}75^0$, so daß die Strahlen bei Messing zirkular polarisiert sind.

Die Ellipse erleidet nicht nur Formänderungen bei verschiedenen Einfallswinkeln, sondern auch Drehungen. Die lange Achse steht bei der Inzidenz 0^0 unter 45^0 gegen die horizontale Reflexionsebene, sie richtet sich allmählich immer mehr auf und wird bei dem Haupteinfallswinkel senkrecht gegen diese Ebene. Bei weiterer Zunahme des Inzidenzwinkels schreitet sie in demselben Sinne weiter fort und steht bei der Inzidenz 90^0 wieder unter 45^0 gegen die Reflexionsebene.

Aus diesen beiden Eigenschaften der Ellipse beim Haupteinfallswinkel ergaben sich zwei neue empfindliche Methoden zur Bestimmung desselben.[2] Es ergab sich dieser für

Messing zu	$73{,}75^0$	Silber	$77{,}5^0$
Arsen	$76{,}25^0$	Stahl	$77{,}5^0$
Gold	$76{,}25^0$	Zink	$77{,}5^0$
Kadmium	$76{,}25^0$	Kobalt	79^0

[1] H. KNOBLAUCH, WIED. Ann. **19**. 352. 1883. — [2] H. KNOBLAUCH, ibid. **24**. 258. 1885.

Digitized by Google

also in allen Fällen größer als für Lichtstrahlen. Daraus folgt **normale Dispersion** der Metalle, und zwar ist die Dispersion danach am größten für Gold und Silber, am kleinsten für Stahl und Arsen.

45. In anderer Weise untersuchte MOUTON[1] die elliptische Polarisation der von Metallen reflektierten Wärme. Er bestimmte nämlich mittels der Thermosäule direkt erstens das Verhältnis i/J der beiden senkrecht aufeinander polarisierten Strahlen nach der Reflexion und zweitens die Phasendifferenz $d - d'/\lambda$ derselben und zwar für drei Wellenlängen im Ultrarot, nämlich für

$$\lambda_1 = 1\,\mu \quad , \qquad \lambda_2 = 1{,}4\,\mu \quad , \qquad \lambda_3 = 1{,}8\,\mu \quad .$$

Das Nähere über seine Methode, welche sich der JAMINschen in der Optik anschließt, ist im Original nachzusehen. Seine Resultate sind folgende für

Stahl

Einfallswinkel	Wellenlänge λ_1		λ_2		λ_3	
	$\frac{d-d'}{\lambda}$	$\frac{i}{J}$	$\frac{d-d'}{\lambda}$	$\frac{i}{J}$	$\frac{d-d'}{\lambda}$	$\frac{i}{J}$
45	0,00	0,86	—	—	—	—
50	0,02	0,84	—	0,88	—	0,90
55	0,03	0,82	0,01	0,85	—	—
60	0,05	0,80	0,03	0,78	0,01	0,80
65	0,09	0,76	0,06	0,75	—	—
70	0,15	0,70	0,10	0,64	—	—
75	0,19	0,62	0,15	—	0,12	0,60
79	0,25	0,53	—	0,62	—	—
80	0,26	0,55	0,20	0,55	0,18	0,55
81	—	—	0,22	0,51	—	—
82	0,31	0,5	0,25	0,51	0,22	0,51
83	—	—	0,29	0,55	—	—
83,5	—	—	—	—	0,25	0,49

Ebenso wurde Spiegelmetall und platiniertes Glas untersucht.

Nimmt man die optischen Messungen für $d - d'/\lambda$ hinzu, so erhält man für die Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Wellenlänge folgende Tabelle:

Einfallswinkel	$\lambda =$ 0,534	0,588	1,00	1,14	1,18
40	0,040	0,030	0	0	0
45	0,060	0,045	0	0	0
50	0,080	0,065	0,02	0	0
55	0,100	0,085	0,03	0,01	0
60	0,115	0,105	0,05	0,03	0,01
65	0,155	0,145	0,09	0,06	„
70	0,200	0,185	0,15	0,10	„
75	0,250	0,240	0,19	0,15	0,12
76	„	0,250	„	„	„
78	„	„	0,25	„	„
80	0,320	0,310	0,26	0,20	0,18
82	„	„	0,31	0,25	0,22
83½	„	„	„	„	0,25

[1] L. MOUTON, Ann. Chim. Phys. (5) **13**. 229. 1878.

Digitized by Google

γ) Selektive Reflexion.

46. Daß die optisch spiegelnden Metalle, nicht alle Wärmestrahlen in gleichem Maße reflektieren, wurde zuerst von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1] 1849 gezeigt. Sie zerlegten die Wärmestrahlen einer Lampe mittels eines Glasprismas und zeigten, daß die Metalle von verschiedenen Strahlen verschiedene Mengen reflektierten. Diese Frage wurde später von KNOBLAUCH[2] genauer untersucht. Das Resultat seiner Messungen ist folgendes:

Bei der diffusen Reflexion zeigen gewisse Metalle, wie Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Messing, ähnlich den farbig undurchsichtigen Körpern in betreff des Lichtes, eine auswählende Absorption gegen die strahlende Wärme. Andere dagegen: Platin, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Legierung von Blei und Zinn, Neusilber reflektieren alle Arten von Wärmestrahlen in gleichem Verhältnis, gerade so wie farblos undurchsichtige Körper das Licht. Diese Metalle sind für die Wärmestrahlen ebenso grau wie für die Lichtstrahlen.

Die erste genaue Untersuchung der selektiven Reflexion der Metalle mit absoluter Bestimmung der Wellenlänge im Gebiete des sichtbaren Lichtes und des ultraroten bis etwa 8 μ rührt von RUBENS[3] her. Er ließ die Strahlen eines Zirkonbrenners auf das betreffende spiegelnde Metall und von da auf den Spalt eines Spektroskops fallen, dessen drehbarer Arm ein Bolometer trug. Die Drehungen wurden nach der LANGLEYschen Methode (s. u.) auf Wellenlängen kalibriert. Es wurde dann automatisch der Zinkonbrenner an Stelle seines Spiegelbildes gebracht und das Verhältnis der Ausschläge des Bolometers gab die Reflexion der Metalle für die betreffende Wellenlänge.

Unter dem Reflexionsvermögen ist das Verhältnis der reflektierten Energie zu der einfallenden bei nahezu senkrechter Inzidenz verstanden. Die Beobachtungen ergaben für Silber in dem angegebenen Bereich der Wellenlängen Reflexionsvermögen zwischen 87 und 98 mit einem flachen Maximum bei $\lambda = 1{,}65\,\mu$, für Gold solche aufsteigend von 48,4 mit einem Maximum (97,8) bei $\lambda = 1{,}15$, und weitere Abnahme bis 84,2, für Kupfer ein stetiges Anwachsen von 58,0 bis 96,4, für Eisen und Nickel nahezu parallelen Gang, nämlich ein Anwachsen bei Eisen von 58,7 bis 89,6 und bei Nickel von 61,7 bis 91,7.

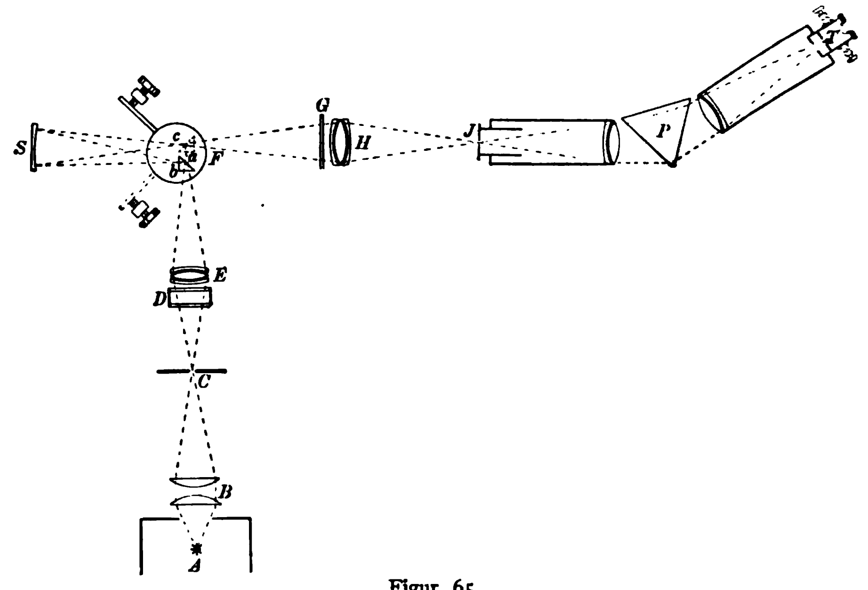
47. Die Versuche wurden später von HAGEN und RUBENS[4] sehr ausgedehnt, indem sie mit derselben Versuchsanordnung bei denselben Metallen die Reflexion sowohl in den ultravioletten Strahlen wie in den ultraroten Strahlen untersuchten, nachdem sie vorher[5] durch eine photometrische Methode im sichtbaren Teile des Spektrums dieselben Versuche angestellt hatten.

Die Anordnung der Messungen für den ultravioletten Teil ist durch Figur 65 gekennzeichnet. Von einer Bogenlampe A werden die Strahlen durch eine Doppellinse B aus Quarz auf ein Diaphragma C konzentriert, passieren dann einen Wassertrog D mit Quarzwänden und ein achromatisches System E, welches ein Bild des Diaphragmas auf ein kleines Quarzprisma entwirft. Dies Reflexionsprisma steht auf einem Tischchen und kann sowohl in die punktierte Lage a, wie in die ausgezogene Lage b durch Drehen des Tischchens gebracht werden. Das Reflexionsprisma steht zunächst in der Lage a. Die auf eine Kathetenfläche fallenden Strahlen werden an der Hypothenusenfläche reflektiert und mittels einer achromatischen Projektionslinse H zu einem scharfen Bild auf dem Spalte I des Spektralapparats vereinigt, dessen Okular durch die RUBENSsche Thermosäule T ersetzt ist. Dagegen in der Stellung b des Reflexionsprismas werden die Strahlen nach S geworfen, auf einen Hohlspiegel aus den zu untersuchenden

[1] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, C. R. **26.** 212. 1848; **28.** 501. 1849; Ann. Chim. Phys. (3) **30.** 276. 1850; (3) **34.** 192. 1851. — [2] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **101.** 187. 1857. — [3] H. RUBENS, WIED. Ann. **37.** 249. 1889. — [4] E. HAGEN u. H. RUBENS, DRUDES Ann. **8.** 1 u. 432. 1902. — [5] E. HAGEN u. H. RUBENS, ibid. **1.** 352. 1900.

Digitized by Google

Metallen, und die reflektierten Strahlen, die sich bei c zu einem reellen Bilde vereinigen, gehen nun in den Spekralapparat. Die Linse H und das System E bestehen je aus einer bikonvexen Flußspat- und zwei gleichen konvex-konkaven Quarzlinsen. Zwischen Reflexionsprisma und H ist noch ein Schirm G mit drei



Figur 65.

Fenstern aus einem roten, einem farblosen Glase und einer Quarzplatte eingeschaltet, welcher als Strahlenfilter dient.

Zur Untersuchung des ultraroten Gebiets ist die Bogenlampe durch eine Nernstlampe ersetzt. Die Resultate dieser Versuche, welche sich von $\lambda = 0{,}251\,\mu$ bis $\lambda = 1{,}5\,\mu$ erstrecken, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

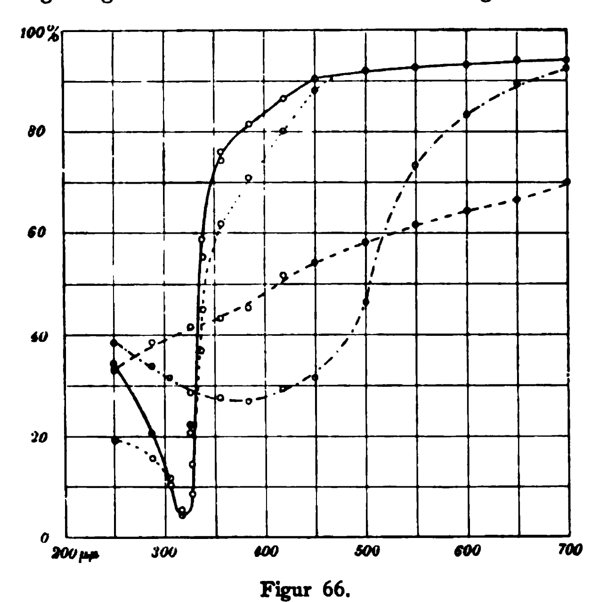
Reflektierte Energie.

$\lambda =$	0,251	0,288	0,305	0,316	0,326	0,338	0,357	0,385	0,420	0.450
Silber (frisch)	34,1	21,2	9,1	**4,2**	14,6	55,5	74,5	81,4	86,6	90,3
Silber (alt)	17,6	14,5	11,2	**5,1**	8,0	41,1	55,7	65,0	73,0	81,1
Platin	33,8	38,8	39,8	—	41,4	—	43,4	45,4	51,8	54,7
Nickel	37,8	42,7	44,2	—	45,2	46,5	48,8	49,6	56,6	59,4
Stahl (ungehärtet)	32,9	35,0	37,2	—	40,3	—	45,0	47,8	51,9	54,4
Gold	38,8	34,0	31,8	—	28,6	—	27,9	**27,1**	29,3	33,1
Kupfer (galvanisch)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48,8
Kupfer (reinstes des Handels)	25,9	24,3	25,3	—	24,9	—	27,3	28,6	32,7	37,0
Magnalium (69 Al + 31 Mg)	67,0	70,6	72,2	—	75,5	—	81,2	83,9	83,3	83,4

$\lambda =$	0,500	0,550	0,600	0,650	0,700	0,800	0,900	1,000	1,200	1,500
Silber (frisch)	91,3	92,7	92,6	93,5	94,6	96,3	—	96,6	—	98,4
Silber (alt)	83,9	85,0	86,3	88,6	—	91,6	—	94,4	97,1	98,4
Platin	58,4	61,1	64,2	66,3	69,0	70,3	73,6	75,5	77,7	79,0
Nickel	60,8	62,6	64,9	65,9	68,8	69,6	71,6	73,5	76,5	81,4
Stahl (ungehärtet)	54,8	57,9	55,4	55,9	57,6	58,0	—	62,3	67,8	71,9
Gold	47,0	77,0	84,4	88,9	92,3	94,9	96,4	97,1	97,6	97,3
Kupfer (galvanisch)	53,3	59,5	83,3	89,0	90,7	—	—	—	—	—
Kupfer (reinstes des Handels)	43,7	47,7	71,8	80,0	83,4	88,6	91,6	93,0	95,1	94,5
Magnalium (69 Al + 31 Mg)	83,3	82,7	83,0	82,1	83,3	84,3	—	84,1	—	83,6

Digitized by Google

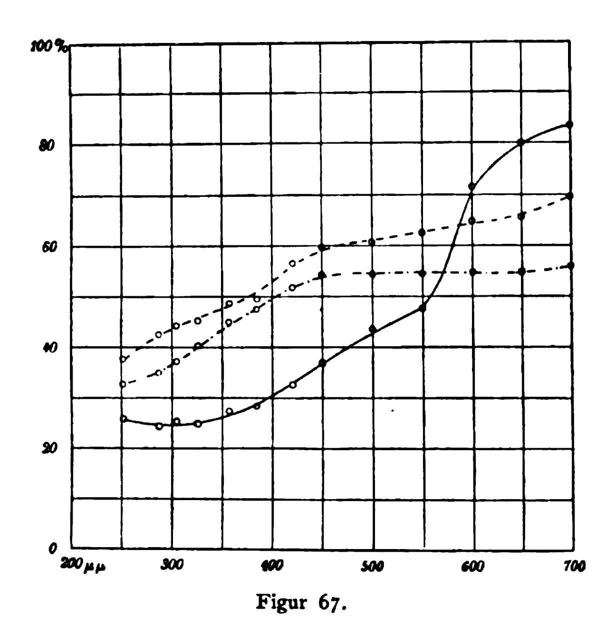
Außer diesen Metallen wurden noch einige weitere Legierungen untersucht. Der Verlauf des Reflexionsvermögens geht am deutlichsten aus den Figuren 66, 67, 68 hervor. Figur 66 zeigt die Kurve für Silber frisch (—), Silber alt (. . . .), Gold (— • — • — •), Platin (— — —). Man sieht dabei, daß Silber im ultravioletten Gebiet, Gold im sichtbaren Gebiet ein Minimum des Reflexionsvermögens hat.



Figur 66.

Figur 67 gibt die Kurven für Kupfer (—), Nickel (— —), Stahl (— • — . — •). Die letzteren beiden laufen nahezu parallel.

Endlich Figur 68 gibt die Kurve für das Magnalium (• • • •), ferner noch für vier Legierungen, nämlich SCHRÖDER 6 (— • — • — •), bestehend aus 60 Cu + 30 Sn + 10 Ag, ferner SCHRÖDER 1 (— — —), bestehend aus 66 Cu + 22 Sn + 12 Zn, dann von ROSE (—), bestehend aus 68,2 Cu + 31,8 Sn und endlich von BRANDES und SCHÜNEMANN (— • • — • • — • •), bestehend aus 41 Cu + 26 Ni + 24 Sn + 8 Fe + 1 Sl.



Figur 67.

Bei allen Metallen und Legierungen erkennt man ein Anwachsen des Reflexionsvermögens nach langen Wellen hin und zwar zeigt sich dies für die gut leitenden Metalle Silber, Kupfer, Gold am ausgesprochensten.

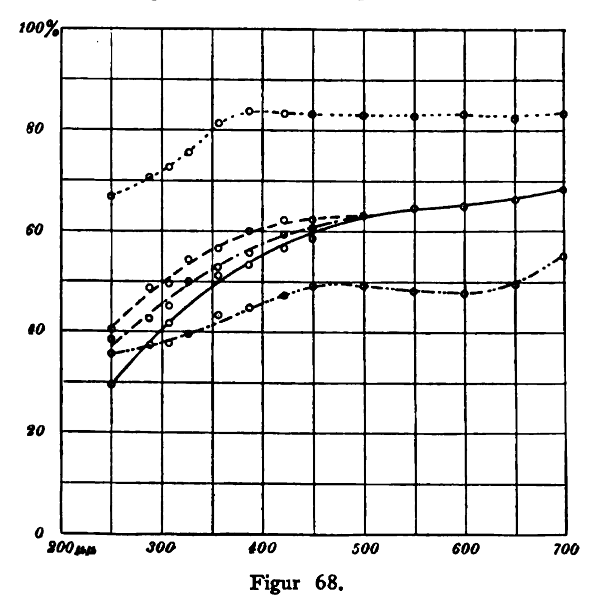
Platin, welches im sichtbaren und ultravioletten Spektrum stärker reflektiert als Gold, wird von diesem umgekehrt im Ultraroten übertroffen. Das Reflexionsvermögen der guten Leiter der Elektrizität erweist sich im ultraroten Gebiet als größer, als das der übrigen Metalle, worauf RUBENS schon in seiner ersten Arbeit aufmerksam machte.[1]

48. Es war infolgedessen von besonderer Wichtigkeit, das Reflexionsvermögen und die damit in Zusammenhang stehenden Größen für Metalle in dem Gebiet recht langer Wellen zu untersuchen, da die vorher erwähnten Messungen exakt nur bis $\lambda = 1,5\,\mu$ gingen. Für Silberspiegel war schon LANGLEY[2] weiter

[1] H. RUBENS, WIED. Ann. **37**. 249. 1889. — [2] S. P. LANGLEY, Phil. Mag. **27**. 10. 1889.

Digitized by Google

gekommen. Bis zur Wellenlänge 9 μ hat dann NICHOLS[1] mit dem Radiometer die Reflexion am Silberspiegel gemessen, einer Wellenlänge, die auf der PASCHENschen Bestimmung der Dispersion des Flußspats beruht. In dem Bereich von



Figur 68.

$\lambda = 0{,}35\,\mu$ bis $\lambda = 9{,}0\,\mu$ ist das Reflexionsvermögen R des Silbers (das Verhältnis der Energie des reflektierten Strahles (unter 15°) gegen den einfallenden) in der folgenden Tabelle angegeben, die auch die Zahlen von RUBENS[2] (bis $\lambda = 3{,}2\,\mu$) und HAGEN und RUBENS[3] enthält.

λ	NICHOLS R	RUBENS	HAGEN u. RUBENS	λ	NICHOLS R	RUBENS	HAGEN u. RUBENS
0,43 μ	82,7	—	86,6	2,00 μ	97,2	97,3	—
0,44	86,4	—	—	2,50	96,5	97,0	—
0,45	—	87,0	90,5	3,00	97,3	98,3	—
0,59	91,6	—	—	3,50	98,3	—	—
0,60	—	92,7	92,6	4,00	100,0	—	—
0,70	—	—	94,6	6,00	99,8	—	—
0,75	95,0	—	—	7,00	99,6	—	—
0,80	—	—	96,3	8,00	99,0	—	—
0,90	96,0	95,8	—	8,40	99,5	—	—
1,40	—	97,4	—	8,65	99,2	—	—
1,50	—	—	98,4	9,00	100,0	—	—

Im Intervall von $\lambda = 4{,}00$ bis $\lambda = 9{,}00$ ist die Reflexion vollständig. Die kleinen Differenzen gegen RUBENS und HAGEN und RUBENS können auf der Natur des Silberspiegels beruhen, welcher ja, je nachdem er alt oder neu dargestellt ist, verschiedene Reflexion zeigt.[4]

49. Eine vergleichende Untersuchung des Reflexionsvermögens verschiedener Metalle bis zur Wellenlänge $\lambda = 15\,\mu$ hat zuerst TROWBRIDGE[5] vorgenommen.

[1] E. F. NICHOLS, WIED. Ann. **60.** 400. 1897. — [2] H. RUBENS, WIED. Ann. **37.** 249. 1889. — [3] E. HAGEN und H. RUBENS, DRUDEs Ann. **8.** 1. 1902. — [4] Über die Untersuchung eines Silberspiegels von F. PASCHEN s. DRUDEs Ann. **4.** 304. 1901. — [5] A. TROWBRIDGE, WIED. Ann. **65.** 598. 1898.

Digitized by Google

Die großen Wellen erhielt er durch Zuhilfenahme eines Sylvinprismas. Als Meßinstrument diente ihm, ebenso wie NICHOLS das Radiometer. Seine Zahlen im Bereich von $\lambda = 1\,\mu$ bis $\lambda = 15\,\mu$ sind in der folgenden Tabelle enthalten.

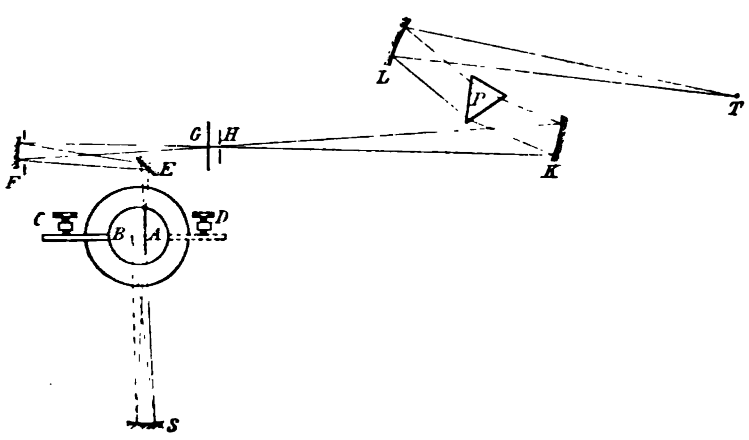
Reflexionsvermögen von Metallen nach TROWBRIDGE.

λ	Gold	Messing	Kupfer	Eisen	Nickel	Spiegelmetall
1 μ	97,7	89,0	89,2	—	67,6	73,7
2	95,6	91,0	92,9	78,7	82,5	82,3
3	94,3	92,6	95,0	85,7	87,9	87,7
4	98,0	95,7	97,6	91,8	93,6	91,9
5	97,6	95,7	98,0	94,0	96,5	93,8
6	98,2	96,0	100,0	96,6	96,7	91,5
7	97,6	97,3	100,1	96,1	97,4	92,2
8	98,7	98,3	99,1	97,8	98,7	93,1
9	97,7	99,4	99,4	92,8	94,3	91,6
10	97,8	96,4	100,2	96,6	95,6	92,6
11	99,6	97,0	98,5	95,5	94,4	94,5
12	99,2	98,0	98,6	98,4	95,9	93,4
13	99,4	98,9	100,4	97,3	96,8	93,1
15	—	—	—	97,2	100,1	95,5

Bei Gold zeigt sich ein Minimum des Reflexionsvermögens bei $\lambda = 2{,}75\,\mu$, bei Eisen und Nickel ein solches bei $\lambda = 9\,\mu$.

50. Indes waren das Material und die Oberflächenbeschaffenheit der benutzten Spiegel doch nicht vollkommen genug, als daß man diese Resultate mit voller Sicherheit hätte annehmen können. Um namentlich die beobachteten Reflexionsvermögen nach der MAXWELLschen Theorie mit der Leitungsfähigkeit vergleichen zu können, war eine erheblich größere Genauigkeit notwendig, als die bisher angeführten Zahlen sie besitzen.

Diese genauere Untersuchung wurde von HAGEN und RUBENS[1] vorgenommen. Sie benutzten zum Teil dieselben Hohlspiegel, wie in ihrer früheren Arbeit, zum



Figur 69.

Teil andere, nach verschiedenen Methoden sorgfältig hergestellte. Die Versuchsanordnung ist in Figur 69 gezeichnet. Einer Nernstlampe A, die auf einem Drehtischchen etwas exzentrisch befestigt war, kann durch Drehen des Tisches auch in die Lage B gebracht werden. In der Stellung A sendet sie durch einen

[1] E. HAGEN u. H. RUBENS, DRUDES Ann. 11. 873. 1903.

Digitized by Google

Spalt ihr Licht auf einen Hilfsspiegel E, von wo aus es durch den Hohlspiegel F und den Klappschirm G auf den Spalt H eines Spiegelspektroskops mit dem Kollimator HK, dem Prisma P und dem Beobachtungsrohr LT geworfen wurde. Bei T war die RUBENSsche Thermosäule mit einem Panzergalvanometer verbunden. Durch Drehung des Tischchens um 180^0 kam die Nernstlampe mit ihrem Spalte nach B, warf ihr Licht zunächst auf den zu untersuchenden Hohlspiegel S, von wo aus es dann ebenfalls auf EF und in das Spiegelspektroskop fiel. Das Bild des Spaltes der Nernstlampe mußte in beiden Stellungen bei H dieselbe Größe haben. Als Prisma wurde für die Wellenlänge $1—8\,\mu$ eines aus Flußspat, für $\lambda = 8—14\,\mu$ eines aus Sylvin genommen.

Von Silber wurden drei Spiegel benutzt, ein massiver, einer durch chemischen Niederschlag und einer durch Zerstäubung hergestellt. Der Kupferspiegel war aus dem reinsten Kupfer des Handels verfertigt. Die Goldspiegel waren elektrolytisch, chemisch und durch Zerstäubung hergestellt, die Platinspiegel durch Elektrolyse und Zerstäubung, der eine Nickelspiegel war ebenfalls elektrolytisch, der andere massiv. Endlich waren Spiegel aus ungehärtetem Stahl, aus Wismut und aus den oben angegebenen Metallegierungen verwendet. Die Mittelwerte der erhaltenen Zahlen für das Reflexionsvermögen sind in folgender Tabelle für die einzelnen Wellenlängen angegeben.

Reflexionsvermögen R.

λ	Silber	Kupfer	Gold	Platin	Nickel	Stahl	Wismut
0,65 μ	95,7	—	89,2	66,8	67,2	56,8	—
0,70	96,1	82,9	91,8	—	—	—	—
1,0	96,9	90,1	94,7	72,9	72,5	63,1	—
1,5	97,6	93,8	97,0	77,9	79,6	70,8	—
2,0	97,5	95,5	96,7	80,6	83,5	76,7	—
3,0	97,7	97,1	96,7	88,8	88,4	83,0	71,7
4,0	98,1	97,3	96,6	91,5	91,8	87,8	75,2
5,0	97,7	97,9	97,0	93,5	94,6	89,0	77,2
7,0	98,5	98,3	97,8	95,5	94,6	92,9	79,5
8,0	98,7	98,6	97,3	95,1	95,3	93,0	81,5
9,0	98,8	98,4	97,3	95,4	95,6	92,9	81,4
10,0	98,8	98,5	97,8	95,9	95,5	93,5	82,3
11,0	98,9	98,4	98,0	95,6	95,9	94,0	83,2
12,0	98,8	98,4	97,9	96,5	95,9	95,1	82,2
14,0	98,6	97,9	98,3	96,4	96,4	96,0	81,6

In derselben Weise wurden noch Spiegel aus Patentnickel in zwei Sorten, Konstantan, ROSEscher Legierung und Legierung von BRANDES und SCHÜNEMANN untersucht.

51. Diese Beobachtungsreihen erlauben aber nun sehr weitreichende und interessante Schlüsse. Es ergibt sich nämlich aus ihnen, daß die in das Metall eindringende Energie umgekehrt proportional der Wurzel aus dem elektrischen Leitvermögen ist, um so genauer, je größer die Wellenlänge ist. Da die auffallende Energie gleich 100 gesetzt wird, so ist $100 - R$ die eindringende Energie. Bezeichnet man mit $\varkappa$ das elektrische Leitvermögen (bei 18^0), so ergibt sich nämlich, daß $(100 - R)\sqrt{\varkappa}$ für jede Wellenlänge eine konstante Größe ist. Diesem Gesetz folgen alle Zahlen, am wenigsten aber die für Wismut, von welchem überhaupt nur minder gute Spiegel angewendet werden konnten.

Für die drei Wellenlängen $\lambda = 4\,\mu$, $\lambda = 8\,\mu$, $\lambda = 12\,\mu$ ergibt sich diese Behauptung aus folgender Tabelle:

Digitized by Google

	$\sqrt{x}$	$\lambda = 4\,\mu$		$\lambda = 8\,\mu$		$\lambda = 12\,\mu$	
		$(100 - R)$	$C_4 = (100 - R)\sqrt{x}$	$(100 - R)$	$C_8 = (100 - R)\sqrt{x}$	$(100 - R)$	$C_{12} = (100 - R)\sqrt{x}$
ber	7,85	1,9	14,9	1,25	9,8	1,15	9,0
ıpfer . . .	7,56	2,7	20,6	1,4	10,6	1,6	12,1
ld	6,43	3,4	21,9	2,7	17,4	2,15	13,8
ıtin	3,04	8,5	25,8	4,6	14,0	3,5	10,6
ckel	2,92	8,2	23,9	4,65	13,6	4,1	12,0
ıhl	2,24	12,2	27,3	7,0	15,7	4,9	11,0
ismut . . .	0,916	24,8	22,7	18,5	16,9	17,8	16,3
tentnickel *P* .	1,95	7,9	15,4	7,5	14,6	5,7	11,1
tentnickel *M* .	1,71	8,6	14,8	6,5	11,1	7,0	12,0
›nstantan . .	1,43	11,7	16,7	7,3	10,6	6,0	8,6
›SEsche Legierung	1,44	11,5	16,6	9,0	13,0	7,1	10,2
gierung von RANDES und CHÜNEMANN .	1,22	12,9	15,7	10,2	12,3	9,1	11,1
		Mittel	$C_4 = 19{,}4$ mittlere Abweichung 21%		$C_8 = 13{,}0$ mittlere Abweichung 14,5%		$C_{12} = 11{,}0$ mittlere Abweichung 9,6%

Trotz der Kleinheit der Werte $100 - R$ erfüllen die Zahlen doch mit großer Annäherung den oben ausgesprochenen Satz, ein Beweis für die Genauigkeit der Beobachtungen. Ja noch mehr. Die drei Konstanten C_4 C_8 C_{12} erweisen sich als umgekehrt proportional der Wurzel der Wellenlänge, so daß

$$C_\lambda = \frac{C}{\sqrt{\lambda}}$$

ist. Setzt man $C = 36{,}5$, so ergibt

	C_4	C_8	C_{12}
berechnet aus $\frac{C}{\sqrt{\lambda}}$	18,25	12,90	10,54
beobachtet . . .	19,4	13,00	11,00

Zusammengefaßt wird also

$$(100 - R) = \frac{C}{\sqrt{x\lambda}}$$

wo C den Wert 36,5 hat, wenn x als der reziproke Wert des Widerstands in Ohm definiert wird, den ein Draht von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt besitzt.

δ) Die MAXWELLsche Theorie für die Reflexion langer Wellen.

52. Die aus den Beobachtungen ermittelte Formel, mit derselben Konstante, wird von der elektromagnetischen Lichttheorie für lange Wellen gefordert, wenn man die Absorption, wie diese es in ihrer ursprünglichen Form tut, nur auf die elektrische Leitungsfähigkeit des Mediums, nicht auf das Mitschwingen von Elektronen schiebt.[1]

Bedeuten nämlich in der Bezeichnungsweise von HERTZ XYZ die elektrischen Kräfte, LMN die magnetischen Kräfte, ε die Dielektrizitätskonstante, μ die

[1] M. PLANCK, Berl. Ber. p. 278. 1903. P. DRUDE, Physik des Äthers p. 574. 1896. E. COHN, Das elektromagnetische Feld p. 444. 1900.

Digitized by Google

Permeabilität, k die elektrische Leitungsfähigkeit, alle elektrostatisch gemessen und A die reziproke Lichtgeschwindigkeit, so gilt für jede der Größen XYZ, LMN in einem Medium die Differentialgleichung

$$A^2 \varepsilon \mu \frac{d^2 X}{d t^2} + 4 \pi A^2 k \mu \frac{d X}{d t} = \varDelta X \quad ,$$

welche durch Einführung der Bezeichnungen

$$A^2 \varepsilon \mu = \frac{1}{a^2} \quad , \qquad \frac{k}{\varepsilon} = \sigma$$

wird

$$\frac{d^2 X}{d t^2} + 4 \pi \sigma \frac{d X}{d t} = a^2 \varDelta X \quad .$$

Eine Lösung, die rein periodische Bewegungen gibt, und bei der alle Größen nur von z und t abhängen, welche also ebenen Wellen entspricht, ist

$$X = F e^{i n t} \quad ,$$

wobei F der Gleichung zu genügen hat:

$$(-n^2 + 4 \pi \sigma n i) F = a^2 \frac{d^2 F}{d z^2} \quad .$$

Die Lösung der Gleichung für F ist dann

$$F = A e^{-\frac{n p z}{a}}$$

und die Konstante p bestimmt sich aus

$$-n^2 + 4 \pi \sigma n i = n^2 p^2$$

oder

$$i n (1 + p^2) + 4 \pi \sigma = 0$$

Es wird also p eine komplexe Größe

$$p = \vartheta + i \nu$$

und es ergibt sich

$$-2 n \vartheta \nu + 4 \pi \sigma = 0 \quad , \qquad 1 + \vartheta^2 - \nu^2 = 0$$

oder, indem man $n = 2\pi/T$ setzt (T = Periode)

$$-\frac{\vartheta \nu}{T} + \sigma = 0 \quad , \qquad 1 + \vartheta^2 - \nu^2 = 0 \quad .$$

Zur Bestimmung von ϑ und ν ergibt sich daraus

$$\vartheta^2 = \tfrac{1}{2}\left[\sqrt{4 \sigma^2 T^2 + 1} - 1\right]$$

$$\nu^2 = \tfrac{1}{2}\left[\sqrt{4 \sigma^2 T^2 + 1} + 1\right] \quad .$$

Durch Einsetzung dieser Konstanten wird

$$X = A e^{n\left(i t - \frac{(\vartheta + i \nu)}{a} z\right)}$$

oder

$$X = A e^{-\frac{\vartheta n}{a} z} e^{i\left(n t - \frac{\nu n}{a} z\right)} \quad .$$

Dieser Ausdruck stellt Wellen dar, welche beim Fortschreiten in der Richtung der z-Achse gedämpft werden.

Die Konstante $\nu n/a$ entspricht dem Werte $2\pi/\lambda$, wenn unter λ die Wellenlänge im Metall verstanden ist. Wäre statt des Metalls ein isolierender Körper

Digitized by Google

mit derselben Dielektrizitätskonstante vorhanden, so wäre die Wellenlänge λ_0 in diesem bestimmt durch $\lambda_0 = a\,T$, also wäre

$$\frac{n}{a} = \frac{2\pi}{a\,T} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad .$$

Es folgt daraus, daß $\nu = \lambda_0 / \lambda$ ist, also gleich dem Verhältnis der in dem gedachten isolierenden Medium und in dem Metall vorhandenen Wellenlängen ist.

Lassen wir nun eine ebene Welle in der Richtung der z-Achse senkrecht aus der Luft auf die ebene Grenzfläche eines Metalls fallen, nehmen wir die Schwingungsrichtung der elektrischen Wellen in der y-Achse an und bezeichnen wir die auf das Metall bezüglichen Größen mit gestrichenen Buchstaben, so haben wir

I. für das einfallende Licht:

$$Y_e = e^{n i t - \frac{n i z}{a}} \quad , \qquad L_e = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\, e^{n i t - \frac{n i z}{a}} \quad ;$$

II. für das reflektierte Licht, wenn R die Amplitude derselben und δ eine Phase bedeutet:

$$Y_r = R\,e^{n i t + \frac{n i z}{a} + i\delta} \quad , \qquad L_r = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\, R\,e^{n i t + \frac{n i z}{a} + i\delta} \quad ;$$

III. für das in das Metall eindringende Licht, wenn D dessen Amplitude und δ' die Phase bedeutet

$$Y' = D e^{n i t - \frac{n(\vartheta + i\nu)}{a'} z + i\delta'} \quad , \qquad L' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}}\,(\nu - i\vartheta) D e^{n i t - n\frac{(\vartheta + i\nu)}{a'} z + i\delta'} \, .$$

Die Grenzbedingungen (für $z = 0$) sind

$$Y_e + Y_r = Y' \quad , \qquad L_e + L_r = L'$$

also

$$1 + R e^{i\delta} = D e^{i\delta'}$$

$$\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\left[1 - R e^{i\delta}\right] = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}}\,(\nu - i\vartheta) D e^{i\delta'} \quad .$$

Bezeichnen wir $\sqrt{\varepsilon'\mu/\varepsilon\mu'}$, welches dem Brechungsexponenten des gedachten Mediums gegen Luft entspricht, mit n_{12}, so ergibt sich aus diesen Gleichungen

$$R^2 = \frac{(1 - n_{12}\nu)^2 + n_{12}^2\vartheta^2}{(1 + n_{12}\nu)^2 + n_{12}^2\vartheta^2} \quad .$$

Setzen wir für die Luft $\varepsilon = 1$, $\mu = 1$ und setzen wir auch für das metallische Medium $\mu' = 1$ (selbst bei Eisen ist diese Annahme für die raschen Lichtwellen zulässig), so ist

$$n_{12} = \sqrt{\varepsilon'} \quad .$$

Die Werte von ϑ^2 und ν^2 sind oben durch σT ausgedrückt. Wenn nun die Periode T groß ist, so daß σT groß gegen 1 wird, was eben bei langen Wellen mehr der Fall sein wird, als bei kurzen, so ist

$$\vartheta = \sqrt{\sigma T} \quad , \qquad \nu = \sqrt{\sigma T} \quad ,$$

also

$$n_{12}\,\vartheta = \sqrt{\varepsilon'\sigma T} = \sqrt{k T}$$

$$n_{12}\,\nu = \sqrt{\varepsilon'\sigma T} = \sqrt{k T}$$

Digitized by Google

und daher

$$R^2 = \frac{(\sqrt{kT} - 1)^2 + kT}{(\sqrt{kT} + 1)^2 + kT} \quad .$$

Wenn kT groß gegen 1 ist, so daß $1/\sqrt{kT}$ klein gegen 1 ist, wird

$$R^2 = 1 - \frac{2}{\sqrt{kT}} \quad .$$

R^2 ist die Energie der reflektierten Wellen. Setzen wir diese jetzt $= J_r$, die eindringende Energie $= J_d$, so daß $J_r + J_d = 1$, so wird

$$J_d = \frac{2}{\sqrt{kT}} \quad .$$

Bezeichnen wir die auffallende Energie mit 100, die reflektierte Energie nach HAGEN und RUBENS jetzt mit R, so wird

$$R = 100 - \frac{200}{\sqrt{kT}}$$

oder

$$(100 - R)\sqrt{k} = \frac{200}{\sqrt{T}} \quad .$$

Wenn statt T die Wellenlänge λ (in μ) eingeführt wird, so ist

$$\sqrt{T} = \frac{\sqrt{\lambda}}{\sqrt{3 \cdot 10^7}} \quad ,$$

also

$$(100 - R)\sqrt{k} = \frac{2\sqrt{3} \cdot 10^9}{\sqrt{\lambda}} \quad .$$

Unter k ist die elektrische Leitungsfähigkeit im absoluten elektrostatischen Maße verstanden. Mit dem von HAGEN und RUBENS benutzten $\varkappa$ steht k in dem Zusammenhang, daß

$$k = 9 \cdot 10^{15} \varkappa$$

ist. Also ist

$$(100 - R)\sqrt{\varkappa} = \frac{100\sqrt{\frac{12}{90}}}{\sqrt{\lambda}} = \frac{36{,}5}{\sqrt{\lambda}} \quad .$$

Dadurch ist die von HAGEN und RUBENS experimentell ermittelte Formel theoretisch aus der MAXWELLschen Theorie abgeleitet und die Experimente der genannten Autoren bilden danach eine ausgezeichnete Bestätigung der MAXWELLschen Theorie. Sie zeigen, daß für große Wellen die Absorption nur auf der elektrischen Leitfähigkeit beruht, während man, um die Absorption im rein optischen Gebiet theoretisch darzustellen, die Mitwirkung von mitschwingenden Massen (Molekülen, Elektronen) anzunehmen hat. Die angeführte Beziehung zwischen dem Reflexionsvermögen und der Leitungsfähigkeit für noch größere Wellenlängen zu prüfen, ist direkt nicht ausführbar, weil das Reflexionsvermögen sich asymptotisch dem Werte 100 % nähert. Wohl aber kann man die Werte $100 - R$ noch genauer durch Emissionsversuche auch für längere Wellen bestimmen und diese Methode, die von HAGEN und RUBENS ebenfalls angewendet wurde, wird im Abschnitt IX mit ihren Resultaten auseinandergesetzt werden.

Digitized by Google

IV. Brechung und Dispersion.

a) Brechung. — Allgemeines.

53. Daß die Wärmestrahlen ebenso gebrochen werden wie die Lichtstrahlen und demselben SNELLIUSschen Brechungsgesetz gehorchen, zeigte zuerst MELLONI[1] indem er auf eine optische Bank ein Steinsalzprisma stellte, die Wärmestrahlen eines bis 390° erhitzten Kupferbleches oder eines LESLIEschen Würfels mit siedendem Wasser durch dasselbe hindurchgehen ließ und die Thermosäule so stellte, wie sie in gleichem Falle bei Lichtstrahlen stehen müßte. Es ergab sich bei dieser Stellung eine Ablenkung der Galvanometernadel, bei anderen Stellungen nicht. Durch dieselbe Methode zeigte er die verschiedene Brechbarkeit der verschiedenen Wärmestrahlen, die von verschiedenen Wärmequellen ausgesandt wurden. Die Strahlen des Kupferbleches wurden am wenigsten abgelenkt, die eines glühenden Platindrahtes mehr, die einer Lokatellischen Lampe am meisten, so daß letztere Strahlen von dem größten Brechungsindex aussendet. Übrigens senden alle drei Wärmequellen natürlich gemischte Wellen aus.

Daß sich die Wärmestrahlen durch Linsen in einen Brennpunkt vereinigen lassen, zeigte in hübscher Weise TYNDALL[2], indem er als Linse ein Fläschchen gefüllt mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff anwendete. Die Wärmewirkung in dem unsichtbaren Brennpunkte war dann so groß, daß er Feuerschwamm oder Schießbaumwolle entzünden und Platin zum Glühen bringen konnte.

Man kann den Brennpunkt der ultraroten Strahlen sichtbar machen, indem man ihn nach dem Vorgang von LOMMEL[3] auf einen phosphoreszierenden Schirm wirft. Die BALMANsche Leuchtfarbe oder ein phosphoreszierendes Schwefelcalcium wird zwischen zwei an den Rändern verkitteten Glasplatten ausgebreitet. Der Brennpunkt erscheint auf der vorher insolierten, also phosphoreszierenden Platte zunächst sehr hell leuchtend, nach längerer Einwirkung erscheint er schwarz auf hellem Grunde.

Eine ungefähre Messung des Brechungsexponenten bei Steinsalz für verschiedene Wellenlängen führte FORBES[4] mittels der Methode der Totalreflexion aus. Indes sind diese Messungen, da die Wellenlängen nicht genau bestimmt waren, nicht weiter brauchbar. Sie ergaben, daß die Brechungsexponenten für die dunklen Wärmestrahlen kleiner waren, als für Lichtstrahlen. Für Lichtstrahlen war der Brechungsindex ungefähr 1,552, für die Wärmestrahlen, die von einer auf 370° erhitzten Messingplatte ausgingen, 1,528. Aus der Ausdehnung des Spektrums, welches MÜLLER[5] mittels eines Kronglasprismas erhielt, berechnete er den Brechungsexponenten für die äußersten beobachtbaren Wärmestrahlen zu 1,506 (besser 1,516 nach EISENLOHR).[6] Der Brechungsexponent dieses Glases für die B-Linie war 1,526. In derselben Weise bestimmte LAMANSKY[7] für ein Steinsalzprisma den äußersten Brechungsexponenten zu 1,5274.

b) Dispersionsmessungen.

54. Genaue Messungen des Brechungsexponenten vieler Substanzen für bestimmte Wellenlängen im ultraroten Gebiet sind in dem Abschnitt II (oben p. 259 ff.) besprochen worden. Nachdem man zuerst auf verschiedenem Wege sich im ultraroten Gebiet zu orientieren gelernt hatte, bilden nun die bekannten Messungen der Brechungsexponenten für die im Ultrarot mehr oder minder durchlässigen

[1] M. MELLONI, Ann. Chim. Phys. (2) 55. 1833. — [2] J. TYNDALL, Wärme, p. 534. 4. Aufl. — [3] E. v. LOMMEL, WIED. Ann. 26. 157. 1885. — [4] J. D. FORBES, POGG. Ann. 45. 458. 1838. — [5] J. MÜLLER, ibid. 105. 337. 1858. — [6] FR. EISENLOHR, ibid. 109. 240. 1859. — [7] S. LAMANSKY, ibid. 146. 200. 1872.

Digitized by Google

Substanzen, wie Gläser, Quarz, Kalkspat, Flußspat, Steinsalz, Sylvin die bequemste Methode um Ortsbestimmungen in diesem Gebiet vorzunehmen.[1]

Abgesehen von den gewöhnlichen Methoden der Messung der Brechungsexponenten durch ein Prisma aus der zu untersuchenden Substanz, hat NICHOLS[2] versucht, auf Grund seiner Messungen der reflektierten Energie bei einer Quarzplatte ⊥ Achse mittels des Radiometers aus den FRESNELschen Formeln den Brechungsexponent des Quarzes im Bereich der Wellenlänge $\lambda = 4{,}5$ bis $8{,}05$ zu bestimmen, wobei die Wellenlängen aus der von PASCHEN bestimmten Dispersionskurve des Flußspats entnommen wurden. Die so bestimmte Dispersion des Quarzes ist natürlich nicht gleichwertig mit der aus direkten Messungen sich ergebenden, insbesondere da die reflektierten Energien sehr gering sind und die Extinktion vernachlässigt wurde.

Die Frage nach der Dispersion der Substanzen hat also zunächst den praktischen Zweck der Orientierung im Spektrum, der bereits ausführlich besprochen worden ist. Ein zweiter theoretisch wichtiger Zweck der Dispersionsmessungen besteht darin, die allgemeinen Dispersionsformeln zu prüfen, welche auf der Annahme des Mitschwingens von materiellen Teilen beruhen. Auch diese Frage ist oben p. 264 f. behandelt worden. Eine ausführliche Übersicht über die Theorien und Formeln der Dispersion ist von CARVALLO[3] geliefert worden.

Hier sollen nur noch die Untersuchungen über anomale Dispersion im Ultrarot behandelt werden.

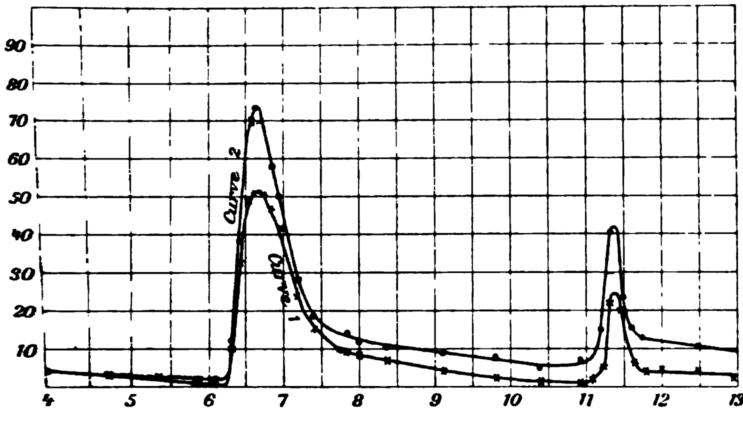
c) Anomale Dispersion im ultraroten Spektrum.

55. Da für die meisten Substanzen die Dielektrizitätskonstante größer ist als das Quadrat des Wertes der CAUCHYschen Konstante, soweit man sie aus Messungen im sichtbaren Spektrum extrapolieren kann, so ist nach unseren allgemeinen Anschauungen über Dispersion zu erwarten, daß für alle diese Substanzen im Ultrarot irgendwo ein Gebiet anomaler Dispersion existiere und es handelt sich darum, dies für die einzelnen Substanzen zu finden. Da nur das Gebiet bis etwa $60\ \mu$ bisher den Messungen zugänglich ist, so handelt es sich auch hier darum, in diesem Teile des ultraroten Spektrums Anomalien zu suchen. Derartige Untersuchungen sind von ASCHKINASS[4] ausgeführt worden und zwar bestimmte er die Brechungsexponenten von Substanzen durch Messung ihres Reflexionsvermögens. Zum Teil ermittelt er den ganzen Verlauf des Reflexionsvermögens im Gebiet des Spektrums, welches von einem Steinsalzprisma entworfen war, zum Teil bestimmte er es nur für einige ausgezeichnete Wellen, insbesondere diejenigen Wellen, welche den Reststrahlen des Steinsalzes und Sylvins entsprechen. So ergaben z. B. Marmor und Kalkspat die beiden Kurven für das Reflexionsvermögen, welche in Figur 70 gezeichnet sind, und zwar bezieht sich Kurve 1 auf Marmor, Kurve 2 auf Kalkspat. Die Abszissen geben die Wellenlängen, die Ordinaten die (durch Vergleich mit einem Silberspiegel) gemessenen Reflexionsvermögen. Die beiden Kurven zeigen Maxima der Reflexion, also Stellen anomaler Dispersion bei denselben Wellenlängen, nämlich bei $\lambda = 6{,}67\ \mu$ und $\lambda = 11{,}40\ \mu$. Eine weitere Stelle anomaler Reflexion wurde für Marmor bei $\lambda = 29{,}4\ \mu$ ermittelt, indem der Marmor selbst Reststrahlen von dieser Wellenlänge gibt, wie durch das Beugungsgitter direkt nachgewiesen wurde. Der Kalkspat, der dieselbe Zusammensetzung wie Marmor hat, besitzt also vermutlich auch dieses dritte Maximum noch.

[1] Da das prismatische Spektrum zunächst keine Orientierung im ultraroten Teile gestattet und das Beugungsspektrum zu schwach ist, so kann man versuchen, eine Prismenkombination zu finden, die eine gleichförmige Dispersion gibt. C. G. ABBOT u. F. E. FOWLE (Astrophys. Journ. **11**. 135. 1900) haben sich mit dieser Frage beschäftigt und eine Kombination von drei Prismen angegeben, deren mittelstes aus Steinsalz besteht. — [2] E. F. NICHOLS, WIED. Ann. **60**. 413. 1897. — [3] E. CARVALLO, Rapports au congrès de physique **2**. 175. 1900. — [4] E. ASCHKINASS, DRUDES Ann. **1**. 42. 1900.

Digitized by Google

In derselben Weise wurden für eine Reihe weiterer Substanzen (bei Quarz war schon vorher von RUBENS und ASCHKINASS[1] die anomale Dispersion gefunden worden) die Stellen anomaler Dispersion gefunden, wobei allerdings in



Figur 70.

einigen Fällen dieses Gebiet nur einigermaßen abgegrenzt werden konnte. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Untersuchung zugleich mit den schon früher bekannten Resultaten.

Substanz	Wellenlänge der anomalen Dispersionsstreifen													
Quarz		8,50	9,02				20,75							
Glimmer	8,32			9,38		18,40		21,25						
Flußspat									24,0		31,6			
Marmor / Kalkspat	6,69				11,41					29,4				
Gips		8,69										30—40		
Alaun			9,05									30—40		
Steinsalz													51,2	
Bromnatrium													50—55	
Sylvin														61,1
Bromkalium														60—70

Aus diesen wenig zahlreichen Messungen kann man bisher keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Die drei calciumhaltigen Substanzen, Flußspat, Marmor, Gips zeigen in der Nähe von 30 μ selektive Absorption. Glimmer und Quarz zeigen in der Nähe von 8 μ, 9 μ und 20 μ Absorptionsstreifen. Diese mögen von dem Gehalt an Kieselsäure herrühren. Da Gips und Alaun den ersten Streifen mit diesen ebenfalls gemeinsam haben, so kann er vielleicht im Sauerstoff seine Ursache haben. In dieser Richtung, Zusammenhang zwischen selektiver Absorption und chemischer Konstitution, ist also noch vieles aufzuklären.

V. Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.

56. Die Wellennatur der strahlenden Wärme wird bewiesen durch die Interferenzen, die bei ihr unter geeigneten Umständen auftreten. Solche Interferenzen wurden zuerst von FIZEAU und FOUCAULT hervorgebracht.[2] Sie wendeten als

[1] H. RUBENS und E. ASCHKINASS, WIED. Ann. **67**. 459. 1899. — [2] H. FIZEAU u. L. FOUCAULT, C. R. **25**. 447. 1847; POGG. Ann. **73**. 462. 1847. Wieder abgedruckt ausführlich in Ann. Chim. Phys. (5) **15**. 363. 1878.

Digitized by Google

Meßinstrument ein Alkoholthermometer an und fanden Maxima und Minima der Wärmestrahlung als sie die Interferenzen hervorbrachten:

1. durch FRESNELsche Spiegel,
2. durch doppelbrechende Kristalle,
3. durch Beugung.

Ihre Versuche wurden bald darauf von SEEBECK[1] mit dem Luftthermometer wiederholt.

FIZEAU[2] bestimmte dadurch auch zum ersten Male die Wellenlänge einiger ultraroten Strahlen.

Sehr ausführlich hat KNOBLAUCH die Interferenz der strahlenden Wärme untersucht. Nachdem er zuerst[3] die Beugung der Wärmestrahlen durch Stahlschneiden messend verfolgt hatte, brachte er in einer folgenden Arbeit[4] Interferenzen nach vier in der Optik bekannten Methoden hervor. Er beobachtete nämlich:

1. Interferenzen durch Gitter.

Die Sonnenstrahlen wurden durch ein Glasgitter gesendet, hinter dem eine Glaslinse stand, die die gebeugten Strahlen auf die Thermosäule warf. Im Mittelbild gab die Thermosäule 2,5° bis 18,5° Ablenkung, je nach der Intensität der Sonnenstrahlen, im ersten schwarzen Streifen gab sie 0°, im nächsten Spektrum 0,6° bis 0,7°.

2. Interferenz durch ein Biprisma.

Die hellen Stellen gaben eine Ablenkung von 1,25°, die dunklen von 0,25° an dem mit der Thermosäule verbundenen Galvanometer. Ein konischer Glasstreifen hinter das Prisma gestellt, verschiebt die Interferenzstreifen.

3. Interferenz durch NEWTONsche Ringe.

Eine Flintglaslinse (plankonvex) wurde über ein Planglas gelegt, welches zur Hälfte aus Flintglas, zur Hälfte aus Kronglas besteht, und es wurde zwischen sie Nelkenöl gefüllt, welches schwächer brechend als Flint, stärker brechend als Kron ist. Die Interferenzfigur gibt in der einen Hälfte Ringe mit schwarzer Mitte, in der anderen Ringe mit weißer Mitte. Die Thermosäule gibt im schwarzen Zentrum 0,5° Ablenkung, im weißen 3°.

4. Interferenz durch Kristallplatten.

Zwischen den Polariseur und Analyseur wurden zwei Bergkristallplatten mit gekreuzten Hauptschnitten, je unter 45° gegen die Achse geschnitten, gebracht. Es ergaben sich abwechselnd kalte und warme Streifen.

Weitere Versuche wurden in einer folgenden Arbeit[5] ausgeführt. In dieser handelte es sich darum, das thermische Analogon zu den Interferenzfarben, welche ein dünnes Gipsplättchen zwischen Nikols je nach der Stellung derselben zeigt, zu bringen. Die Verschiedenheit der Wärmestrahlen, die aus dem Gipsblättchen austreten, wurde dadurch erkannt und in gewisser Weise numerisch festgestellt, daß man sie nach der Interferenz durch ein rotes, ein gelbes und ein blaues Glas gehen ließ und ermittelte, wieviel durch jedes dieser Gläser hindurchging. Solange keine Interferenzen erzeugt waren, gingen von 100 Wärmeeinheiten der Sonnenstrahlen, die auf das System auffielen, durch

rotes Glas 30,0, gelbes Glas 45,0, blaues Glas 24,5.

Wurden nun Gipsblättchen von solchen Dicken, daß sie $^1/_4$ bis $^{10}/_4$ Wellenlänge (gelb) Gangunterschied gaben, zwischen die Nikols gebracht, so gingen von 100 auffallenden Strahlen nur hindurch, wenn die Nikols $\parallel$ oder $\perp$ standen:

[1] J. J. SEEBECK, POGG. Ann. **77**. 574. 1848. — [2] H. FIZEAU, Inst. Nr. 729. p. 416. 1847. — [3] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **78**. 9. 1847. — [4] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **108**. 610. 1859. — [5] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **131**. 1. 1867.

Digitized by Google

…icke des …sblättchens	$\delta = {}^1/_4\,\lambda$		${}^2/_4$		${}^3/_4$		${}^4/_4$		${}^5/_4$		${}^6/_4$		${}^7/_4$		${}^8/_4$		${}^9/_4$		${}^{10}/_4$	
Nikols =	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥	⊥
… Glas .	41,7	17,3	40,0	20,0	39,5	20,5	20,0	40,0	26,5	33,5	28,5	31,5	30,0	35,0	25,0	30,0	34	25	33	26,7
…es Glas .	58,5	31,5	57,3	32,7	54,3	34,5	30,0	60,0	45,0	45,0	50,4	39,6	46,2	50,6	39,4	43,8	45	45	45	45
…es Glas .	22,0	27,0	22,5	26,5	24,5	25,9	15,6	33,4	36,7	36,7	33,3	15,7	25,5	20,5	28,5	23,5	15,6	33	23	26

Ähnliche Versuche wurden mit Glimmerblättchen ausgeführt. Diese sowie die an Gips ermittelten Resultate lassen sich vollständig — bis auf die fehlende Kenntnis der Wellenlängen — aus der Undulationstheorie ableiten.

57. Beugungsgitter.

Die feinen Beugungsgitter (Rowlandschen Gitter), welche man für rein optische Messungen braucht, haben eine so kleine Gitterkonstante, daß die Wellenlänge ultraroter Strahlen, namentlich der längeren, nicht nur nicht klein gegen sie ist, sondern von derselben Größe oder größer ist. Die gewöhnliche Theorie der Beugungserscheinungen gilt aber nur für den Fall, daß die Wellenlänge des Lichtes klein ist gegen die Breite der beugenden Öffnung. Nur in diesem Falle erlangt die Strahlungsenergie nach verschiedenen Richtungen hin Maxima und Minima. Wenn die halbe Wellenlänge der angewendeten Strahlung gleich ist der Öffnungsbreite oder noch größer als diese, so findet man hinter dem Gitter nur diffuse Ausbreitung, keine Maxima und Minima.[1] In der Tat haben die Versuche von Paschen[2] gezeigt, daß bei einem Rowlandschen Gitter, wenn man ultrarote Strahlen größerer Wellenlänge anwendet, die gewöhnliche Theorie nicht ohne weiteres ausreicht. Außerdem ist für eine strenge Behandlung der Erscheinungen auch das Material, aus dem das Gitter gemacht ist, selbst von Bedeutung, ob es aus Metall, Glas u. s. w. besteht, mehr oder minder absorbiert oder reflektiert.[3]

VI. Polarisation und Doppelbrechung. Resonanz.

a) Polarisation durch Reflexion.

58. Daß Wärmestrahlen, wenn sie unter dem Polarisationswinkel auf reflektierende Flächen fallen, polarisiert reflektiert werden, zeigte zunächst Berard[4], dann ausführlich Knoblauch[5], der Sonnenstrahlen von einer schwarzen Glasfläche reflektieren und dann durch ein Nikol gehen ließ. Wurde die Polarisationsebene des Nikols der Reflexionsebene parallel gestellt, so gab die Thermosäule die Intensität J der überhaupt reflektierten Strahlen. Wurde der Nikol senkrecht dazu gestellt, so gingen nur die unpolarisierten Strahlen hindurch, deren Intensität U war. Die Differenz $J - U$ gab die Intensität der durch Reflexion polarisierten Strahlen. So ergaben sich für verschiedene Einfallswinkel folgende Werte von $(J - U)/J$:

[1] H. v. Helmholtz, Vorlesungen über elektromagnetische Theorie des Lichtes, 1897. p. 194 f. — [2] F. Paschen, Wied. Ann. **48**. 272. 1893. H. E. J. G. du Bois u. H. Rubens, ibid. **49**. 622. 1893. — [3] Über die strengere Theorie der Beugung siehe A. Sommerfeld, Math. Ann. **47**. 317. 1895; siehe auch Ch. Curry, Electromagnetic theory of light **1**. 251. 1905. — [4] J. E. Berard, Gilb. Ann. **46**. 1814. — [5] H. Knoblauch, Pogg. Ann. **74**. 161. 1847.

Digitized by Google

Einfallswinkel	$\frac{J-U}{J}$	Einfallswinkel	$\frac{J-U}{J}$
20°	0,000	55°	0,741
25	0,111	60	0,444
30	0.406	65	0,305
35	0,666	70	0,284
40	0,666	75	0,250
45	0,692	80	0,188
50	0,602		

Das Maximum der Polarisation ergab sich also bei dem Einfallswinkel 55°.

Weitere Versuche über die Reflexion von polarisiertem Lichte sind in dem Abschnitt III (Reflexion) angegeben. Auch die von Wolken reflektierte Wärme des Sonnenlichtes zeigt dieselbe Polarisation, wie die der leuchtenden Strahlen.[1]

b) Polarisation durch Brechung.

59. Auch durch einfache Brechung werden Wärmestrahlen polarisiert, wie Lichtstrahlen. Dies zeigten zuerst FORBES[2] und MELLONI[3], später KNOBLAUCH[4], der Sonnenstrahlen durch einen Glassatz und dann durch einen Nikol gehen ließ und nachwies, daß die Polarisationsebene bei den gebrochenen Strahlen senkrecht steht zu der bei reflektierten Strahlen. Es ergab sich die Intensität des durch Brechung polarisierten Lichtes B, dividiert durch die Intensität des gesamten gebrochenen Lichtes J bei einigen Einfallswinkeln und verschiedenen Glassätzen folgendermaßen:

Einfallswinkel i	$\frac{B}{J}$ bei einem Glassatz von			
	3 Platten	6 Platten	9 Platten	12 Platten
0°	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,096	0,164	0,300	0,438
40	0,216	0,525	0,637	0,700
60	0,362	0,809	0,964	1,000

Man sieht daraus, daß bei zwölf Glasplatten und einem Einfallswinkel von 60° alles gebrochene Licht polarisiert ist.

Daß der Durchgang der Wärmestrahlen durch Glasplatten in bezug auf den Grad der Polarisation und in bezug auf die Intensität den FRESNELschen Gesetzen folgt, ist ausführlich von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[5], dann von MAGNUS[6] und KNOBLAUCH[7] gezeigt worden.

Sehr vollkommene Polarisation erhält man durch Steinsalzsäulen, wie DESAINS[8] gezeigt hat, der auch für diese die FRESNELschen Formeln bestätigt fand.

c) Polarisation durch Doppelbrechung.

60 Die Doppelbrechung der Wärmestrahlen durch Kristalle und die dadurch entstehende Polarisation beobachtete KNOBLAUCH[9] 1847 an einem Kalkspat von 2,05 cm Dicke, nachdem schon vorher FORBES[10] teilweise Polarisation, aber

[1] E. WARTMANN, Ann. Chim. Phys. (3) **34.** 341. 1851. — [2] J. D. FORBES, POGG. Ann. **35.** 553. 1835. — [3] M. MELLONI, Ann. Chim. Phys. (2) **65.** 101. 1837. — [4] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **74.** 170. 1847. — [5] H. DE LA PROVOSTAY u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **30.** 159. 1850. — [6] G. MAGNUS, POGG. Ann. **127.** 600. 1866; **134.** 45. 1868. — [7] H. KNOBLAUCH, ibid. **128.** 161. 1866; **146.** 321. 1872. — [8] P. DESAINS, C. R. **66.** 1246. 1868; POGG. Ann. **134.** 472. 1868. — [9] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **74.** 177. 1847. — [10] J. D. FORBES, ibid. **35.** 553. 1835; **45.** 64. 1838.

Digitized by Google

ohne Doppelbrechung beim Durchgang der Wärmestrahlen durch Turmalin entdeckt hatte. MELLONI[1] führte die FORBESsche Beobachtung darauf zurück, daß der Turmalin von den Wärmestrahlen nicht den ordentlichen Strahl ganz absorbiert, wie bei Lichtstrahlen, so daß das austretende Licht nur teilweise polarisiert ist. KNOBLAUCH gelang es zuerst, die beiden gebrochenen Strahlenbündel zu trennen, und er konnte zeigen, daß der ordentliche Strahl im Hauptschnitt lag, der außerordentliche aus ihm heraustrat und daß die Gesetze für die Doppelbrechung des Lichtes ganz ebenso für die der Wärme gelten. Derartige Beobachtungen mit demselben Resultat wurden dann auch von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[2] angestellt.

Die Erscheinungen, welche dünne Platten von Kristallen zwischen Nikols zeigen, ergaben sich für die Wärme ebenso wie für das Licht. FORBES[3] brachte zwischen die gekreuzten Nikols ein Glimmerblättchen, das der optischen Achsenebene parallel geschnitten worden und zeigte, daß, wenn das Blättchen gedreht wird, die Wirkung auf die Thermosäule von einem Minimum zu einem Maximum zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Das Maximum trat ein, wenn die optischen Achsen des Glimmers 45° mit den Hauptschnitten des Nikols bildeten. Dieselben Erscheinungen wurden von KNOBLAUCH zur Untersuchung der Interferenz der Wärmestrahlen ausführlich benutzt (s. oben Nr. 56).

d) Polarisation an Metallgittern. Resonanz.

61. H. HERTZ hatte bei seinen bekannten Versuchen über elektrische Wellen die Polarisation derselben in der Weise nachgewiesen, daß er ein Drahtgitter nahm, dessen Drähte parallel oder senkrecht zu der elektrischen Schwingung gestellt werden konnten. Im ersteren Falle gingen die elektrischen Wellen nicht durch das Gitter hindurch, im zweiten Falle wohl. Eine ähnliche Anordnung war für die Lichtwellen unbekannt. DU BOIS[4] versuchte zuerst dieselben Erscheinungen auch für optische Wellen mit Silberdrahtgittern nachzuahmen, fand auch tatsächlich einen entsprechenden Einfluß, nur war er dem Sinne nach gerade entgegengesetzt, wie bei HERTZ. Da nämlich die elektrische Schwingung in einem Lichtstrahle senkrecht zur Polarisationsebene steht, so zeigte sich, daß bei dem Lichte gerade umgekehrt ein solches Gitter mehr durchläßt, wenn die Drähte parallel den elektrischen Schwingungen sind, als im zweiten Fall.

Zur Aufklärung dieses Unterschieds, der vermutlich an der großen Verschiedenheit der Dimensionsverhältnisse einerseits der Länge der HERTZschen Wellen zur Öffnung des HERTZschen Gitters und andererseits der optischen Wellenlängen zur Öffnung des angewendeten Gitters beruhte, unternahmen DU BOIS und RUBENS[5] eine ausführliche Untersuchung, bei der sie dieses Verhältnis in beiden Fällen mehr gleich zu machen suchten. Sie wendeten nämlich einerseits noch feinere Metallgitter an (Öffnung bis 10 μ), andererseits benutzten sie ultrarote Strahlen von Wellenlängen bis zu 6 μ. Das Verhältnis $\frac{\text{Wellenlänge}}{\text{Öffnungsbreite}}$, welches bei den HERTZschen Versuchen etwa 20 betrug, war also hierbei doch noch nicht einmal 1. Die Versuche zeigten folgendes. Solange die Wellenlänge einen bestimmten (von der Öffnungsbreite unabhängigen, aber für das Metall charakteristischen) Wert nicht überschreitet, läßt das Gitter einen größeren Bruchteil der auffallenden Strahlung hindurch, wenn die elektrische Schwingung parallel der Drahtrichtung ist, bei größeren Werten der Wellenlänge dagegen dann, wenn

[1] M. MELLONI, POGG. Ann. **39**. 1. 1836; **43**. 18. 257. 1838. — [2] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, C. R. **29**. 121. 1849. — [3] J. D. FORBES, POGG. Ann. **45**. 64. 1838. — [4] H. E. J. G. DU BOIS, WIED. Ann. **46**. 598. 1892; **48**. 546. 1893; vgl. F. BRAUN, Diss. Berlin 1896. — [5] H. E. J. G. DU BOIS u. H. RUBENS, ibid. **49**. 593. 1893.

Digitized by Google

sie senkrecht zur Drahtrichtung ist. Es findet also ein allmählicher Übergang von den rein optischen zu den sich entgegengesetzt verhaltenden elektrischen Wellen statt. Zwischen beiden Zuständen gibt es einen „neutralen Punkt". Die Verfasser vermuten als Ursache, daß im ersten Falle die Wellenlänge noch vergleichbar ist mit der molekularen Wirkungssphäre, im zweiten Falle dagegen das molekulare Gefüge verschwindend klein gegen die Wellenlänge werde.

Dieses Verhalten wird noch ausgesprochener, die Wärmestrahlen verhalten sich den elektrischen Strahlen noch näher gleich, wenn man zu den großen Wellenlängen übergeht, die man durch die Reststrahlen erhält. Mit den Reststrahlen des Flußspats und Steinsalzes haben dieselben Autoren[1] in der Tat noch deutlichere Polarisationswirkung wie bei den elektrischen Strahlen gefunden.

62. Die Ähnlichkeit der langwelligen Wärmestrahlen mit den elektrischen Strahlen, oder anders gesagt, die elektromagnetische Natur der Wärmestrahlen läßt sich aber noch weiter dadurch zeigen, daß sie auch, wie die elektrischen Strahlen, Resonanz hervorrufen. Für die elektrischen Strahlen ist dies durch einen Versuch von GARBASSO[2] sehr deutlich gemacht worden und der entsprechende Versuch läßt sich mit den Reststrahlen ausführen. GARBASSO befestigte auf einer Holzplatte eine Anzahl paralleler gleicher Resonatoren und beobachtete, daß diese Platte die elektrischen Wellen (von 48 und 70 cm Länge) stark reflektiert, wenn die Periode dieser Resonatoren übereinstimmt mit der des Erregers, daß sie im anderen Falle dagegen schwach reflektiert. Um dies mit den Reststrahlen des Flußspats nachzumachen, verfertigte sich RUBENS und NICHOLS[3] eine Anzahl von Resonatorenplatten. Die Herstellung derselben war eine sehr schwierige. Sie bestanden aus versilberten Glasplatten, die durch Diamanten einerseits in Streifen von ca. 5 μ Breite und 5 μ Zwischenraum geteilt waren, andererseits senkrecht dazu in Teile von verschiedener Länge geteilt waren. Diese Länge betrug bei den Patten

II	III	IV	V	I
6,5 μ	12,4 μ	18,0 μ	24,4 μ	∞ .

Die Reflexion dieser Platten erwies sich nun verschieden, je nachdem der elektrische Vektor $\parallel$ oder $\perp$ zur Länge der Resonatoren war und zwar war das Reflexionsvermögen

Platte	II	III	IV	V	I
1. wenn die elektrische Komponente $\perp$ Länge der Resonatoren war .	18,1	23,9	21,3	15,3	21,4
2. wenn sie $\parallel$ Länge der Resonatoren war	22,7	54,5	32,9	50,2	78,4

Die Reflexion war also größer, wenn die elektrische Schwingung parallel der Länge der Resonatoren war und zwar war der Unterschied sehr erheblich bei den Platten III, V, I. Die Längen der Resonatoren III und V entsprechen aber etwa $^1/_2$ und 1 Wellenlänge der angewendeten Strahlen ($\lambda = 23,7$). Die Platte I, ohne Querstreifen also mit unendlich langen Resonatoren, ist für alle auffallenden Strahlen resonanzfähig. Die Platte I gibt auch die Bestätigung der früher erwähnten Resultate von DU BOIS und RUBENS. Denn da diese am meisten reflektiert, wenn der elektrische Vektor parallel den Streifen (Gitterdrähten) ist, so läßt sie von diesem Vektor am wenigsten hindurch, was das Resultat des HERTZschen und der oben besprochenen Versuche ist.

[1] H. DU BOIS u. H. RUBENS, Ber. Phys. Ges. **6**. 77. 1904. — [2] A. GARBASSO, Acad. delle Science di Torino **28**. 816. 1893. — [3] H. RUBENS und E. F. NICHOLS, WIED. Ann. **60**. 456. 1897.

Digitized by Google

e) Polarisation des ausgestrahlten Lichtes.

63. Im Jahre 1850 machten DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1] die Entdeckung, daß die Wärmestrahlen, welche von einer erhitzten, aber nicht glühenden Platinspirale (330—360°) ausgesandt wurden, zum Teil polarisiert waren, und zwar diejenigen Strahlen, welche schief gegen die Oberfläche ausgestrahlt wurden. Dasselbe fanden sie auch bei Eisen. Sie zeigten weiter[2], daß auch Lichtstrahlen, welche von glühendem Platin unter den Winkeln 70, 60, 50° ausgestrahlt wurden, 0,45, 0,32, 0,265 % von polarisiertem Lichte enthalten. Sie fanden diese Resultate stets bei blankem Platin, aber auch bei platiniertem Platin, dagegen nicht bei mit Ruß bedecktem Platin. Eine Erklärung für den Grund dieser Polarisation gaben sie nicht. Diese gab erst MAGNUS[3], welcher zeigte, daß vollständig platiniertes Platin keine polarisierten Strahlen ausstrahle. Die Ursache der Polarisation liegt nach MAGNUS darin, daß die ausgestrahlten Strahlen nicht bloß von der Oberfläche herrühren, sondern auch aus dem Innern des glühenden Körpers kommen und daß diese beim Austreten aus der Oberfläche gebrochen und dadurch polarisiert werden. MAGNUS hat diese Erscheinung, mit einem besonders dazu eingerichteten Apparat, sorgfältig an einer Reihe von ausstrahlenden Flächen, die auf 100° gehalten waren, untersucht, indem er mittels der Thermosäule feststellte, wieviel Prozent von den unter 35° gegen die Fläche ausgestrahlten Strahlen polarisiert waren. So ergaben sich folgende Werte:

Verzinntes Blech	27,6 %	Rüböl	5,64 %
Kupfer	22,4	Geschmolzenes Kolophonium	7,26
Aluminium	28,5	Geschmolzenes Wachs	7,3
Quecksilber	32,0	Glyzerin	5,61
Glas	10,4	Paraffin	6,0
Schwarzes Glas	12,4		

Übrigens folgt diese Erscheinung, wie KIRCHHOFF[4] gezeigt hat, notwendig aus seinem Gesetz der Gleichheit von Emission und Absorption.

VII. Drehung der Polarisationsebene.

a) Natürliche Drehung.

α) Quarz.

64. Die Drehung der Polarisationsebene im Quarz für ultrarote Strahlen wurde von DESAINS[5] qualitativ und quantitativ mit der Thermosäule untersucht, indem er durch ein Flintglasprisma ein Spektrum entwarf und durch Nikols die Strahlen polarisierte und analysierte. Er fand, daß die Drehung sehr stark abnahm mit zunehmender Wellenlänge. Es ergab sich nämlich für Strahlen, welche in bezug auf das äußerste Rot symmetrisch lagen zum

	Gelb	Grüngelb	Blaugrün	Blau	Blauviolett	Violett
Drehung für 1 mm Quarzdicke	6,8°	6,0°	2,9°	2,08°	1,0°	0,38°.

Die Drehung für Violett ist 132 mal stärker als für diejenigen ultraroten Strahlen, welche zum sichtbaren Violett symmetrisch liegen. Nach den oben angegebenen Zahlen für die Dispersion des Flintglases könnte man die Wellenlänge wenigstens angenähert berechnen.

[1] H. DE LA PROVOSTAYE und P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **28.** 252. 1850. — [2] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, ibid. (3) **32.** 112. 1851. — [3] G. MAGNUS, POGG. Ann. **127.** 600. 1866; **128.** 161. 1866. — [4] G. KIRCHHOFF, ibid. **109.** 275. 1860. — [5] P. DESAINS, C. R. **62.** 1277. 1866; POGG. Ann. **138.** 487. 1866; C. R. **84.** 1056. 1877.

Digitized by Google

65. Nach einer ganz anderen Methode hat HUSSELL[1] die Drehung untersucht. Er brachte nämlich ein FRESNELsches Biprisma, bestehend aus zwei Quarzprismen mit Kanten parallel der Achse, von denen das eine rechtsdrehend, das andere linksdrehend ist, zwischen zwei Nikols. Bei Sonnenlicht zeigte sich, wenn man zwischen Analysator und Auge ein Prisma stellt, das Spektrum durchzogen von dunklen, hyperbelförmigen Streifen, deren Abstand um so kleiner ist, je kleiner die Wellenlänge ist. Der Abstand zweier Streifen mißt direkt die Größe der Drehung für 1 mm Quarzdicke. Das Bild mit den Streifen wurde auf phosphorographischem Wege (s. Abschnitt VIII B) photographiert. So fand HUSSELL die Drehung ω für die Wellenlänge

$\lambda =$ 0,7604 μ	0,8220 μ	0,8489 μ	0,8990 μ	0,9332 μ	1,0054 μ
$\omega =$ 12,6680	10,939	10,167	9,167	8,467	7,288

Aus den Zahlen sieht man, daß DESAINS viel weiter ins Ultrarote hinaus gekommen ist.

66. CARVALLO[2] wendete die Methode von DESAINS an und bediente sich zur Messung einer Thermosäule. Die Anordnung ist folgende. Von einer Lampe geht das Licht durch eine Sammellinse, welche auf einem Spalte ein Bild entwirft. Das Licht wird vorher durch das Nikol polarisiert, geht durch die drehende Quarzplatte, die senkrecht zur Achse geschnitten ist, dann durch den Spalt zu einem Spektrometer, dessen Prisma selbst aus Kalkspat besteht (Achse ∥ Kante) und das an Stelle des Okulars eine Thermosäule besitzt. Das Kalkspatprisma war vorher genau untersucht worden (vgl. oben „Dispersion"), so daß die zu jeder Ablenkung gehörige Wellenlänge bekannt war. Es wurde bei irgend einer Stellung des Prismas zunächst ohne Quarzplatte der Polarisator sukzessiv gedreht und die erhaltenen Angaben des Galvanometers in eine Kurve aufgetragen. Die tiefste Stelle derselben gab diejenige Stellung des Polariseurs, die der Auslöschung entspricht. Dann wurde die Quarzplatte eingeschoben und dieselben Messungen gemacht. Die Differenz der Polarisatorstellungen für die Minima der Kurven gab die Drehung, die zu der betreffenden Wellenlänge gehört. So ergab sich die (für 1 mm Dicke) reduzierte Drehung ω des Quarzes

λ	ω	ω (berechnet)
2,14 μ	1,63°	1,44
1,77	2,35	2,17
1,45	3,48	3,31
1,08	6,16	6,13

Die Berechnung geschah nach der Formel

$$\omega \lambda^2 = 11{,}076\, n^2 - 21{,}027$$

(n = Brechungsexponent), durch welche der Verfasser die ausgedehnten Messungen am Quarz von SORET und SARRAZIN[3] im sichtbaren und ultravioletten Spektrum sehr vollkommen dargestellt hatte. Für das Ultrarot ist die Formel also nicht genügend.

67. Etwas später als CARVALLO hat MOREAU[4] dieselbe Frage wieder studiert, in ähnlicher Weise wie CARVALLO, nachdem er vorher ein Flintglasprisma durch die Methode der kannelierten Spektra im Ultrarot geeicht hatte. Seine Resultate sind folgende (ω = Drehung pro 1 mm Dicke)

[1] A. HUSSELL, WIED. Ann. **43**. 498. 1891. — [2] E. CARVALLO, Ann. Chim. Phys. (6) **26**. 113. 1892. — [3] A. SORET u. M. SARRAZIN, Journ. de Phys. (1) **5**. 156. 1876; (2) **2**. 381. 1883. — [4] G. MOREAU, Ann. Chim. Phys. (6) **30**. 433. 1893.

Digitized by Google

λ	ω	λ	ω
1,715 μ	1,88°	1,126 μ	5,53°
1,543	2,32	1,076	5,95
1,419	3,12	0,944	7,95
1,244	4,21	0,842	10,28
1,170	4,99		

Die Drehungen sind also bedeutend geringer als bei CARVALLO.

Mehr qualitativ hat mittels des Bolometers HUPE[1] die Drehung bis zu 2,090 μ untersucht, auch durch die Methode der kannelierten Spektra. Die Drehung ergab sich von derselben Größe wie bei HUSSELL.

68. DONGIER[2] läßt die Strahlen einer Bogenlampe durch einen Kollimator gehen, und erhält durch ein Kalkspatprisma (Kante ‖ Achse) ein polarisiertes Spektrum (das andere wird abgeblendet). Die Teile dieses Spektrums gehen durch eine Quarzplatte, deren Drehung gemessen werden soll und durch einen doppelbrechenden Analysator, der bei paralleler Stellung zum Polarisator zwei Spektren übereinander erzeugt. Diese werden durch Linsen auf die beiden Zweige einer Differentialthermosäule geworfen. Es werden dann diejenigen Stellen des Spektrums aufgesucht, an denen der Strom Null wird. Für diese ist die Drehung

$$\omega = \frac{\pi}{4} + (n - 1)\frac{\pi}{2} \quad .$$

Die Brechungsexponenten dieser Strahlen werden gemessen und danach mittels der CARVALLOschen Dispersionsformel für Kalkspat (vgl. oben Nr. 17) die Wellenlänge berechnet. So ergeben sich folgende zusammengehörige Werte von Wellenlänge λ und Drehung ω (die zuersterhaltenen Werte sind in der zweiten zitierten Arbeit nach dem Resultat von CARVALLO über die Dispersion des Quarzes abgeändert).

$\lambda =$	0,761 μ	0,810 μ	0,868 μ	0,94 μ	1,035 μ	1,170 μ	1,369 μ	1,744 μ	2,2 μ
$\omega =$	12,59	11,11	9,63	8,14	6,66	5,18	3,70	2,22	1,66

Sie stimmen gut mit denjenigen von CARVALLO, nicht mit denen von MOREAU. Um die Rotationsdispersion im sichtbaren und ultraroten Spektrum bis zu dieser Grenze darzustellen, wird die CARVALLOsche Formel benutzt

$$\omega = \frac{11,076\, n^2 - 21,027}{\lambda^2} \quad .$$

β) Flüssigkeiten.

69. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[3] fanden auch für die ultraroten Strahlen Drehung in Terpentinöl und in Zuckerlösungen. Genauere Zahlenwerte fehlen.

b) Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene.

70. Bald nach FARADAYS Entdeckung der Drehung der Polarisationsebene im Magnetfelde suchte WARTMANN[4] dieselbe Erscheinung auch für Wärmestrahlen nachzuweisen. Er brachte ein Steinsalzprisma zwischen die Pole eines Magnets, ließ Wärmestrahlen von einer LOCATELLIschen Lampe durch eine Glimmersäule polarisieren, durch das Steinsalzprisma hindurchgehen, durch eine zweite Glimmersäule analysieren und auf die Thermosäule fallen. Bei Erregung des Magneten

[1] A. HUPE, Progr. Realschule Charlottenburg, 1894. p. 48 ff. Verlag von Meyer & Müller, Berlin. Beibl. **19.** 501. 1895. — [2] R. DONGIER, C. R. **125.** 228. 1897; **126.** 1627. 1898. — [3] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **30.** 267. 1850; POGG. Ann. **82.** 114. 1850. — [4] E. WARTMANN, C. R. **22.** 745. 1846; POGG. Ann. **71.** 573. 1847.

Digitized by Google

änderte sich die Ablenkung der Galvanometernadel. RUHMKORFF[1] wiederholte diesen Versuch. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[2] vervollkommneten ihn dadurch, daß sie Sonnenlicht und NICOLsche Prismen anwendeten und erhielten sehr unzweideutige Resultate.

71. Eine ausführliche Untersuchung über diese Erscheinung hat GRUNMACH[3] angestellt. Er benutzte ebenfalls Sonnenlicht, NICOLsche Prismen und eine Thermosäule von Wismut und Antimon. Seine Resultate sind in folgenden Zahlen niedergelegt, wobei D die Größe der Drehung der Polarisationsebene, M die Stärke der magnetisierenden Kraft ist (in Skalenteilen ausgedrückt), die auf die Substanz wirkt. D/M muß konstant sein, l ist die Länge der durchstrahlten Schicht. Eine spektrale Untersuchung ist nicht vorgenommen, sondern es ist das Sonnenlicht im ganzen benutzt worden.

1. Leichtes Flintglas

$l = 177$ mm

D	M	$\frac{D}{M}$
4,3	36	0,119
11,4	118	0,096
23,7	214	0,111

2. Schweres Flintglas

D	M	$\frac{D}{M}$
$l = 42$ mm		
13,7	166	0,083
17,3	211	0,078
$l = 52$ mm		
20,9	228	0,092

3. Schweres Flintglas

$l = 42$ mm

$$\frac{D}{M} = 0{,}795$$

4. Schweres Flintglas

$l = 158$ mm

$$\frac{D}{M} = 0{,}134$$

5. Spiegelglasplatte

$l = 24$ mm

$$\frac{D}{M} = 0{,}038$$

6. Schwefelkohlenstoff

$l = 205$ mm

D	M	$\frac{D}{M}$
9,9	70	0,141
14,8	102	0,145
17,3	128	0,135
30,05	206	0,146
35,12	237	0,153

7. Terpentinöl

$l = 205$ mm

$$\frac{D}{M} = 0{,}044$$

8. Wasser

$l = 205$ mm

$$\frac{D}{M} = 0{,}026$$

9. Alkohol

$l = 205$ mm

$$\frac{D}{M} = 0{,}015$$

72. Eine Untersuchung der magnetischen Drehung ultraroter Strahlen im Schwefelkohlenstoff hat MOREAU[4] ausgeführt. Die Drehung findet er in jedem Falle der angewendeten magnetischen Kraft proportional. Er bestimmt dann für feste ultrarote Wellenlängen das Verhältnis der Drehung zu der der Drehung der Natriumlinie pro Einheit der magnetisierenden Kraft. Ist ω_D die Drehung der Natriumlinie für die Feldstärke H, ω_λ die Drehung für eine Wellenlänge λ bei der Feldstärke H', so sind

$$r_D = \frac{\omega_D}{H} \quad \text{und} \quad \omega_\lambda = \frac{\omega_\lambda}{H'}$$

[1] RUHMKORFF, Bull. de Brux. **14.** 188. 1846. — [2] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **27.** 232. 1849. — [3] L. GRUNMACH, WIED. Ann. **14.** 85. 1881. — [4] G. MOREAU, Ann. Chim. Phys. (7) **1.** 227. 1894.

Digitized by Google

die auf die Einheit der Feldstärke bezogenen Drehungen und es wird bestimmt das Verhältnis $\sigma = r_\lambda / r_D$. Daraus ergab sich

λ	σ	λ	σ
0,792 μ	0,52	1,126 μ	0,37
0,944	0,48	1,170	0,38
1,076	0,44	1,419	0,32

VIII. Diathermansie. Absorption.

a) Bezeichnungen und Definitionen.

73. Wenn Wärmestrahlen auf einen Körper fallen, der dieselben nicht vollständig reflektiert, so dringen sie in den Körper ein. Dabei wird ein Teil von ihnen absorbiert, der übrige Teil wird durchgelassen.

Bezeichnet man

die einfallende Energie mit J_0 ,
die eindringende „ „ J ,
die durchgelassene „ „ i ,

so versteht man gewöhnlich unter der Diathermansie oder Durchlässigkeit D' eines Körpers das Verhältnis der durchgelassenen Energie zur auffallenden, also

$$D' = \frac{i}{J_0} \quad .$$

Gewöhnlich drückt man sie in Prozenten aus, setzt also

$$D' = \frac{100\, i}{J_0} \quad .$$

Das Verhältnis der im Körper absorbierten Energie $J - i$ zur einfallenden bezeichnet man als die Absorption A' (die man auch in Prozenten ausdrückt)

$$A' = \frac{J - i}{J_0} \quad .$$

Da die einfallende Energie J_0 gleich der Summe der reflektierten R und der eindringenden J ist, so ist

$$J_0 = R + J$$

also

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \frac{R}{J_0}$$

und es ist daher

$$A' = 1 - \frac{R}{J_0} - \frac{i}{J_0} = 1 - D' - \frac{R}{J_0} \quad .$$

Indes sind diese Definitionen nicht zweckmäßig. Vorteilhafter definiert man als die Diathermansie oder Durchlässigkeit D das Verhältnis der durchgelassenen zur eindringenden Energie, nicht zur auffallenden

$$D = \frac{i}{J}$$

und als Absorption A, das Verhältnis der im Körper bleibenden Energie $J - i$ zur eindringenden J, also

$$A = \frac{J - i}{J} = 1 - \frac{i}{J} = 1 - D \quad .$$

Digitized by Google

Die Größen D und D' sowie A und A' stehen in der Beziehung, daß

$$D = \frac{i}{J} = \frac{i}{J_0 - R} = \frac{i}{J_0} \frac{1}{1 - \frac{R}{J_0}} = \frac{D'}{1 - \frac{R}{J_0}}$$

$$A = \frac{J - i}{J} = \frac{J - i}{J_0 \left(1 - \frac{R}{J_0}\right)} = \frac{A'}{1 - \frac{R}{J_0}}$$

ist. Wenn die Reflexion gering ist, was in den meisten Fällen, nämlich bei allen nichtmetallischen Körpern an den Stellen nichtmetallischer Reflexion der Fall ist, so ist der Unterschied zwischen D und D', sowie zwischen A und A' gering. Bei Metallen ist er erheblich, und um alle Beobachtungen für nichtmetallische und metallische Körper genau vergleichbar zu machen, sollten stets die Werte D und A, nicht die Werte D' und A' angegeben werden, d. h. man sollte bei den auf Diathermansie zu prüfenden Körpern auch die Reflexion bestimmen. In den meisten Fällen ist das bisher nicht geschehen.

Die Absorption sowohl wie die Diathermansie hängen ab von der Dicke des Körpers und von der Wellenlänge der angewendeten Strahlung. Bezeichnet man die Dicken der angewendeten Schicht mit d, so ist[1]

$$A = \frac{i}{J} = e^{-kd}$$

das bekannte Absorptionsgesetz, worin k von der Natur der Substanz und von der Wellenlänge abhängt. Schreibt man dafür

$$A = \frac{i}{J} = 10^{-ad} \quad ,$$

so ist

$$a = \frac{1}{d} \log \frac{J}{i}$$

und die Größe a, die in jedem Falle direkt aus den Beobachtungen (unter Berücksichtigung der Reflexion) zu berechnen ist, nennt man die Absorptionskonstante.[2] Theoretisch macht man zweckmäßiger den Ansatz

$$A = \frac{i}{J} = e^{-\frac{4\pi g}{\lambda} d} \quad ,$$

wo λ die angewendete Wellenlänge und g eine andere Konstante ist, die man den Extinktionskoeffizienten nennt. Auch g ist abhängig von der Wellenlänge. Wenn man die Wellenlängen der angewendeten Strahlung nicht kennt, kann man nur a, nicht g bestimmen. Es ist übrigens, wenn $\mathfrak{M}$ den Modul der natürlichen Logarithmen bedeutet

$$g = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{a}{\mathfrak{M}} \quad .$$

b) Erste Versuche von MELLONI.

74. Daß Wärmestrahlen durch die meisten Körper hindurchgehen, ohne sie zu erwärmen, war eine lang beobachtete Tatsache. Aber schon MARIOTTE[3] beobachtete, daß Glas einen großen Teil der Wärmestrahlen nicht hindurchlasse, und die verschiedene Fähigkeit der Substanzen, Wärme hindurchzulassen, wurde nach

[1] J. B. BIOT, Pogg. Ann. 38. 35. 1836. — [2] E. HAGEN u. H. RUBENS, DRUDES Ann. 8. 430. 1902. — [3] G. MARIOTTE, Traité des couleurs, Paris 1681. 2. Introduct.

Digitized by Google

ihm von verschiedenen Forschern mehr oder minder exakt untersucht.[1] Diese Forschungen wurden jedoch erst zu einem gewissen Resultat und Abschluß gebracht durch die Untersuchungen von MELLONI.

MELLONI zeigte zunächst mit der Thermosäule, daß die Fähigkeit der Körper, Wärmestrahlen durchzulassen, nicht mit ihrer Durchsichtigkeit für Lichtstrahlen notwendig verbunden sei.[2] Zwar Gips, Glimmer, Öle, Alkohol, Salpetersäure und andere Körper ließen die Wärmestrahlen einer erhitzten eisernen Kugel hindurchgehen, aber Wasser und Eis nicht. Um zu untersuchen, welche Strahlen des Spektrums hindurchgelassen werden und in welchem Verhältnis, teilte er das Spektrum, das von einem Kronglasprisma entworfen war, in dreizehn Zonen und untersuchte die Erwärmung seiner Thermosäule, wenn die Strahlen dieser Zonen zunächst direkt, dann durch eine dünne Wasserschicht zwischen zwei Glasplatten auf sie fielen. Die Resultate waren folgende[3]:

Zone des Spektrums	Temperaturen vor dem Durchgang durch Wasser	Temperaturen nach dem Durchgang durch Wasser	Absorption
Violett	2	2,0	0 %
Indigo	5	4,5	10
Blau	9	8,0	11
Grün	12	10,0	17
Gelb	35	25,0	28
Orange	47	27,0	42
Rot	58	25,0	57
erste dunkle Zone	47	14,0	70
zweite dunkle Zone	35	9,0	74
dritte dunkle Zone	12	3,0	75
vierte dunkle Zone	9	1,0	88
fünfte dunkle Zone	5	0,5	90
sechste dunkle Zone	3	0,0	100

Die verschiedene Durchlässigkeit der Körper für die Wärmestrahlen bezeichnete MELLONI als Diathermansie, und die eben angeführten Resultate zeigen bereits, daß die Diathermansie eines Körpers verschieden ist für die verschiedenen Wellenlängen. Um allgemein, ohne Rücksicht auf die Wellenlängen, die Körper nach ihrer Diathermansie zu ordnen, und namentlich um zu sehen, ob die Diathermansie mit der Durchsichtigkeit in Zusammenhang stehe, machte MELLONI[4] nach früheren, mehr orientierenden Versuchen Experimente, bei denen er die Durchstrahlung von festen Körpern und Flüssigkeiten durch die Thermosäule untersuchte.[5]

Ein sehr großer Unterschied zwischen Diathermansie und Durchsichtigkeit zeigte sich namentlich beim Alaun und Rauchtopas. Der Alaun ist für das Licht sehr durchlässig, dagegen für die Wärmestrahlen einer Argandlampe sehr wenig, während umgekehrt Rauchtopas das sichtbare Licht fast vollständig absorbiert, die Wärmestrahlen aber hindurchläßt. Um das deutlich zu zeigen, machte MELLONI folgenden Versuch. Ein Alaunblättchen von 1,5 mm Dicke ließ nur so wenig Strahlen der Argandlampe hindurch, daß die Nadel des Galvanometers um 9° abgelenkt wurde, während ein ganz undurchsichtiger Rauchtopas von 86 mm Dicke dabei 69° Ablenkung ergab.

---

[1] M. A. PICTET-TURETTINI, Versuch über das Feuer, § 60. 1790. P. PRÉVOST, Journ. de Phys. 1811. DE LA ROCHE, Journ. de Phys. 1812. J. LESLIE, Inquiry into the nature of heat. 1804. p. 162; Phil. Trans. 1816. p. 1. M. MELLONI, Phil. Trans. 1827 (2) p. 139. — [2] M. MELLONI, POGG. Ann. **24.** 640. 1832; **27.** 444. 1833. — [3] M. MELLONI, ibid. **24.** 640. 1832. — [4] M. MELLONI, ibid. **28.** 371. 1833. — [5] Durch Anwendung eines Schirmes von Silberquecksilberjodid gelingt es S. LUSSANA (Nuov. Cim. (4) **3.** 300. 1896; Riv. Scient. Induct. **29.** 283. 1894) Versuche über Diathermansie objektiv zu zeigen.

Digitized by Google

75. Die folgende wichtige Untersuchung von Melloni[1] zeigte, daß die einzelnen Substanzen von verschiedenen Wärmequellen verschiedene Mengen durchlassen, daß also in den verschiedenen Wärmequellen Strahlen verschiedener Farbe vorhanden sind, die verschieden stark absorbiert werden. Als Wärmequellen benutzte er 1. eine gewöhnliche Lampe mit einfachem Dochte (ohne Zylinder), sogen. Locatellische Lampe *L*, 2. eine Platinspirale, die durch eine Weingeistlampe glühend erhalten wurde *P*, 3. einen Kupferhut, welcher über eine Weingeistlampe eine Temperatur von etwa 400° erhielt *K*, 4. ein Gefäß mit siedendem Wasser *W*, so daß also vier Temperaturen von etwa 1200—100° angewendet wurden.

Zunächst zeigte nun Melloni, daß die Wärme dieser vier Quellen durch Gläser verschiedener Dicke in sehr verschiedenem Maße hindurchgelassen wird. Es gingen nämlich von 100 auffallenden Wärmeeinheiten durch

Dicke der Gläser	Wärmequelle *L*	*P*	*K*	*W*
0,07 mm	77	57	24	12
0,5	54	37	12	1
1,0	46	31	9	0
2,0	41	25	7	0
4,0	37	20	5	0
6,0	35	18	4	0
8,0	33,5	17	3,4	0

Danach verglich Melloni für verschiedene Substanzen die von diesen vier Wärmequellen hindurchgelassenen Wärmestrahlen, stets bezogen auf die auffallende Wärmemenge = 100 und fand dabei sehr merkwürdige Resultate. Alle durchstrahlten Substanzen wurden in Platten von 2,6 mm Dicke angewendet. Die Ergebnisse waren folgende:

Substanz	*L*	*P*	*K*	*W*
Steinsalz, klar, farblos	92	92	92	92
Flußspat, klar, farblos	78	69	42	33
Steinsalz, durchsichtig	65	65	65	65
Bronze, klar, grüngelb	54	23	13	0
Flußspat, klar, grünlich	46	38	24	20
Kalkspat, klar, farblos	39	28	6	0
Spiegelglas, klar, farblos	39	24	6	0
Bergkristall, klar, farblos	38	28	6	0
Rauchtopas, klar, braun	37	28	6	0
Saures chromsaures Kali, klar, orange	34	28	15	0
Topas, klar, farblos	33	24	4	0
Weißbleierz, klar, farblos	32	23	4	0
Schwerspat, klar, farblos	24	18	3	0
Achat, durchscheinend weiß	23	11	2	0
Adular, klar	23	19	6	0
Amethyst, klar, violett	21	9	2	0
Bernstein, künstlicher, klar, gelb	21	5	0	0
Aquamarin, klar, blaugrün	19	13	2	0
Achat, durchscheinend, gelb	19	12	2	0
Borax, durchscheinend, weiß	18	12	8	0
Turmalin, klar, dunkelgrün	18	16	3	0
Ochsenhorn, durchscheinend, braun	18	4	0	0
Gummi, klar, gelblich	18	3	0	0
Schwerspat, klar	17	11	3	0
Gips, klar, farblos	14	5	0	0
Sardonyx, durchscheinend, braun	14	7	2	0
Zitronensäure, klar, farblos	14	2	0	0
Kohlensaures Ammoniak, klar	12	3	0	0

[1] M. Melloni, Pogg. Ann. 35. 385. 529. 1835.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Substanz	L	P	K	W
Weinsaures Kalinatron, klar, farblos	11	3	0	0
Bernstein, natürlich, durchscheinend, gelb	11	5	0	0
Alaun, klar, farblos	9	2	0	0
Leim, klar, gelbbraun	9	2	0	0
Perlmutter, durchscheinend, weiß	9	0	0	0
Kandiszucker, klar, farblos	8	0	0	0
Flußspat, durchscheinend, grün	8	6	4	0
Zucker, geschmolzen, klar, gelblich	7	0	0	0
Eis, sehr rein, klar, farblos	6	0	0	0

Wichtig ist das Resultat, daß Steinsalz von allen Wärmequellen den gleichen Bruchteil durchläßt.

Daß undurchsichtige Körper zugleich partiell diatherman sind, zeigen folgende Versuche an ganz undurchsichtigem schwarzen Glas und schwarzem Glimmer.

	L	P	K	W
Schwarzes Glas, 1 mm dick	26	25	12	0
Schwarzes Glas, 2 mm dick	16	15,5	8	0
Schwarzer Glimmer, 0,6 mm dick	29	28	13	0
Schwarzer Glimmer, 0,9 mm dick	20	20	9	0

Besonders auffallend ist die Diathermanität des Ebonits. Messende Versuche hat zuletzt BIANCHI[1] angestellt, der mittels der Thermosäule die Strahlung maß, die durch eine 0,5 mm dicke Ebonitplatte hindurchging. Die Wärmequellen waren 1. der LESLIEsche Würfel 100°, 2. schmelzendes Blei-Zinnloth (180°) 3. schmelzendes Blei (320°), 4. eine Platinspirale, die durch einen elektrischen Strom von Dunkelrotglut bis Weißglut erhitzt wurde. Die Temperatur derselben wurde aus der Ausdehnung des sichtbaren Spektrums, das sie lieferte, geschlossen. Die Zahlen des Verfassers sind niedriger als die früheren von ARNO[2], zeigen aber, daß die Diathermansie mit wachsender Temperatur der Strahlenquelle zunimmt, aber auch von dem LESLIEschen Würfel wird schon ein Teil der Strahlung durch Ebonit hindurchgelassen.

76. Ganz so, wie eine Lichtmenge, die durch ein gefärbtes Glas hindurchgegangen ist und daher schon teilweise ausgesiebt ist, beim Durchgang durch einen Körper anderen Absorptionsverhältnissen unterliegt, als wenn sie direkt auf diesen Körper fällt, ganz so ist es auch bei den Wärmestrahlen. Um dies nachzuweisen, ließ MELLONI die Strahlen einer Wärmequelle durch einen teilweise absorbierenden Schirm hindurchgehen und bestimmte dann, wieviel von 100 Strahlen, die auf die diathermanen Körper fallen, diese durchlassen, wobei also die 100 Strahlen gewissermaßen schon durch die Schirme gesiebt sind. Die Schirme bestanden

1. aus einer Alaunplatte 2,6 mm dick *A*
2. „ „ Gipsplatte 2,6 „ „ *G*
3. „ „ Platte von chromsaurem Kali 2,6 „ „ *K*
4. „ „ „ „ grünem Glas 1,85 „ „ *gG*
5. „ „ „ „ schwarzem Glas 1,85 „ „ *sG*

[1] E. BIANCHI, Nuov. Cim. (4) 8. 285. 1898. — [2] E. ARNO, Beibl. 18. 455. 1894.

Digitized by Google

Es ergaben sich folgende Resultate:

Platten (2,6 mm dick)	*A*	*G*	*K.*	*g G*	*s G*
Steinsalz	92	92	92	92	92
Flußspat	90	91	88	90	91
Beryll	80	91	66	70	57
Kalkspat	91	89	56	59	55
Glas, 8 mm dick	90	82	47	56	45
Bergkristall	91	85	52	78	54
Saures, chromsaures Kali	57	58	71	28	24
Schwerspat	36	47	25	60	57
Weißer Achat	70	78	30	43	17
Adular	23	58	43	50	23
Bernstein	65	61	20	13	8
Glimmer, schwarz, 0,9 mm dick	0,4	12	16	38	43
Achat, gelber	57	64	24	35	14
Aquamarin	60	57	26	20	21
Borax	28	33	28	30	24
Turmalin, grüner	1	10	14	24	30
Gummi	61	52	12	6	4
Gips	59	54	22	9	15
Kohlensaures Ammoniak	44	34	11	6	5
Zitronensäure	88	52	16	3	2
Weinsaures Kalinatron	85	60	15	2	1
Alaun	90	47	15	0,5	0,3

77. Das Resultat aller dieser Versuche, denen Melloni noch einige schlagende in einer späteren Abhandlung[1] und in einem besonderen Werke[2] beifügte, läßt sich in folgenden Sätzen aussprechen, wobei die von Melloni eingeführte Nomenklatur (diathermane, athermane Körper, Diathermansie, Thermochrose = durchlässige, nicht durchlässige Körper, Durchlässigkeit, Wärmefarbe) benutzt wird[3]:

1. Die Wärme durchstrahlt gewisse diathermane Substanzen in unmeßbar kurzer Zeit.

2. Für einen und denselben Körper ist die hindurchgelassene Wärmemenge um so größer, je glatter seine Oberfläche ist.[4]

3. Der Verlust, welchen die Wärme bei der Durchstrahlung einer Substanz erleidet, ist in dem Maße geringer, als sie bereits größere Schichten dieser Substanz durchdrungen hat.

4. Die strahlende Wärme geht in ungleichem Verhältnis durch verschiedene Körper hindurch. Dabei steht die Diathermansie der Körper in keiner Beziehung zu ihrer Durchsichtigkeit.

5. Strahlen ein und derselben Wärmequelle, welche nacheinander verschiedene diathermane Substanzen durchdringen, erleiden dabei Verluste, welche nach der Natur dieser Körper verschieden und stets größer sind als die, welche sie bei dem Durchgang durch weitere Stücke desselben Körpers erfahren.[5]

6. Wärmestrahlen verschiedener Quellen, welche direkt gleiche Temperaturerhöhungen hervorbringen, durchdringen ein und dieselbe Substanz in ungleichem Verhältnis, sie besitzen verschiedene Thermochrose.

[1] M. Melloni, Pogg. Ann. **48**. 326. 1839; Ann. Chim. Phys. (3) **72**. 40. 1839. — [2] M. Melloni, Termocrosa 1850. — [3] Diese Nomenklatur findet sich in den Abhandlungen von M. Melloni, Pogg. Ann. **28**. 373. 1833; **35**. 295. 1835; **43**. 261. 1838; **48**. 327. 1839; **49**. 577. 1840; **51**. 85. 1840; **54**. 601. 1841. S. Newcomb u. G. F. Fitzgerald (Nature **49**. 100. 189. 1893) haben sich damit beschäftigt, eine neue Nomenklatur für die strahlende Wärme einzuführen, was aber überflüssig ist. — [4] M. Melloni, Ann. Chim. Phys. (2) **48**. 198. 1831; **55**. 337. 1833. — [5] Siehe außer den oben angeführten Arbeiten von M. Melloni, Pogg. Ann. **28**. 642. 1833; **35**. 535. 1835; **38**. 40. 1836, noch J. D. Forbes, ibid. **51**. 89 ff. 1840.

Digitized by Google

78. DE LA ROCHE[1] und MELLONI glaubten, daß die Durchstrahlungsfähigkeit mit der Temperatur der Wärmequelle zunehme. Doch machte davon Steinsalz eine Ausnahme, insofern reines Steinsalz von Wärmestrahlen jeder Quelle in gleicher Weise durchdrungen wird und berußtes Steinsalz nach MELLONI[2] und FORBES[3] um so mehr durchstrahlt wird, je niedriger die Temperatur der Quelle ist.[4] Die erstere Ausnahme zeigt nur, daß das Steinsalz ganz wärmefarblos ist, während die zweite Ausnahme wohl auf dem Absorptionsvermögen des Rußes beruht.

Um die Abhängigkeit der Diathermansie von der Temperatur der Wärmequelle zu studieren, verwendete KNOBLAUCH[5] vier Wärmequellen, nämlich 1. einen rotglühenden Platindraht, 2. eine Alkoholflamme, 3. eine Argandlampe, 4. die Wasserstoffflamme. Als er Glas, farbloses, rotes und blaues, Hausenblase, Kali- und Magnesiaglimmer, Alaun, Kalkspat, Gips, Steinsalz in den Gang der Wärmestrahlen einschaltete, zeigte es sich, daß bald die Strahlen der einen, bald die der anderen Quelle stärker durchgelassen wurden, so daß er aus diesen und anderen Versuchen den Schluß ziehen konnte, daß der Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Körper nicht, wie es nach früheren Versuchen schien, in direktem Zusammenhang mit der Temperatur ihrer Quelle steht, sondern nur von der Beschaffenheit der diathermanen Substanz abhängt, welche von gewissen Wärmestrahlen in höherem Grade als von anderen durchdrungen wird, diese mögen bei niederer oder höherer Temperatur entstanden sein.[6]

79. Die reichen Resultate der MELLONIschen Versuche regten vielfach zu weiteren Versuchen an. MASSON und JAMIN[7] wiederholten den größten Teil der MELLONIschen Versuche mit demselben Resultat, ebenso ZANTEDESCHI.[8]

Sowohl bei den Versuchen von MELLONI, wie auch bei denen der ihm folgenden Experimentatoren, insbesondere KNOBLAUCH, ergab sich allgemein, daß die Diathermansie der Körper wesentlich verschieden ist, je nach der Natur der Wärmequelle, welche ihre Strahlen durch den Körper hindurchsendet. Es beruht das darauf, daß die Energie der einzelnen Strahlen, welche von einer solchen Wärmequelle ausgehen, verschieden ist, was durch die erwähnten und andere Versuche vollkommen evident gemacht wurde, und was sich auch insbesondere darin zeigt, daß man durch zwischengeschaltete Körper die Gesamtheit der Strahlen filtrieren kann und dann für die filtrierten Strahlen ganz verschiedene Absorptionsverhältnisse bezw. Diathermansie erhält. Die eigentliche Aufgabe, um das Problem der Diathermansie vollständig zu lösen, besteht also darin, daß man von jeder Wärmequelle ein Spektrum entwirft und für jede in diesem Spektrum enthaltene Wellenlänge besonders die Diathermansie untersucht. Um das aber tun zu können, müßte man erst die Mittel haben, um Wellenlängen im ultraroten Gebiet genau zu bestimmen und stets wieder mit meßbarer Energie zu erzeugen, man mußte sich im ultraroten Spektrum orientieren lernen. Das ist aber in größerer Ausdehnung erst in den letzten 20 Jahren möglich geworden. Vorher hatte man nur durch mehr oder minder unvollkommene Mittel (Teilung des Spektrums in bestimmte Gebiete u. dergl.) die Abhängigkeit der Diathermansie von den Wellenlängen einigermaßen zu bestimmen gesucht. Es sind aber die älteren Versuche trotzdem nicht einfach der Vergessenheit anheim zu geben. Sie behalten vielmehr ihre Bedeutung namentlich für praktische Zwecke bei. Sie geben ja die gesamte Durchlässigkeit der Substanzen für ein mehr oder minder großes Gebiet

---

[1] DE LA ROCHE, GILB. Ann. **46** 378. 1814. — [2] M. MELLONI, POGG. Ann. **48.** 329. 1839; **49.** 578. 1840; **53.** 52. 1841. — [3] J. D. FORBES, ibid. **51.** 100. 403. 1840. — [4] S. a. F. ZANTEDESCHI, Wien. Ber. **24.** 43. 1857. — [5] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **70.** 205. 337; **71.** 1. 1847. — [6] Es sei angeführt, daß R. PICTET (Arch. de Genève (3) **32.** 333. 465. 561. 1894; OSTWALDS Ztschr. **16.** 417. 1895) findet, daß für Wärmestrahlen sehr tiefer Temperatur (— 168°) alle Körper vollkommen diatherman seien. — [7] A. MASSON u. J. JAMIN C. R. **31.** 14. 1851; Cosmos **18.** 83. 1861; Fortschr. d. Phys. **17.** 407. 1861. — [8] F. ZANTEDESCHI, La Termocrosa 1853; Wien. Ber. **27.** 437. 1858.

Digitized by Google

von Wellenlängen an. Man kann daher die Untersuchungen über Diathermansie und Absorption in zwei Klassen teilen. Unter integraler Diathermansie wollen wir diejenige verstehen, die sich auf einen größeren, mehr oder minder genau umschriebenen Bereich von Wellenlängen erstreckt, während wir unter spektraler Diathermansie diejenige verstehen wollen, welche sich auf ganz bestimmte, genau definierte Wellenlängen bezieht.

A. Integrale Diathermansie und Absorption.

1. Feste und flüssige Körper.

a) Diathermansie gefärbter und farbloser Lösungen (flüssiger und fester).

80. Die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der Diathermansie und der Farbe von Substanzen besteht, wurde zunächst von FRANZ[1] untersucht, wobei die Flüssigkeiten in Glaswürfel von 65 mm innerer Kantenlänge gebracht wurden. Ein Argandbrenner diente als Wärmequelle, eine Thermosäule als Meßinstrument.

Es zeigte sich, daß zuweilen ganz geringe Zusätze von färbender Substanz bedeutenden Einfluß auf die Diathermansie haben. Die am stärksten absorbierenden Lösungen waren dabei folgende, wobei die durch Wasser hindurchgehende Energiemenge mit 100 bezeichnet wird.

	Durchlässigkeit
Konzentrierte Lösung von $CuSO_4$	0,0
7 Teile Wasser, 1 Teil konz. $CuSO_4$-Lösung	4,21
300 g H_2O, mit 1 Tropfen $FeCl_3$-Lösung und 2 Tropfen Kaliumeisencyanürlösung	6,00
Dunkelgrüne Mischung von Schwefelkupferlösung in Eiweiß	0,00
Lösung von Eisenvitriol konzentriert (12°)	4,55
50°/₀ Eienvitriollösung	8,56
300 g Wasser mit 30 Tropfen Chlorkupferlösung	17,45

In einer folgenden Abhandlung hat FRANZ[2] die Diathermansie von gefärbten Flüssigkeiten für die einzelnen Partien des Spektrums untersucht. Das sichtbare Spektrum hatte eine Ausdehnung von 18 mm und wurde in sechs nahezu den Hauptfarben entsprechende Teile gesondert. Im Ultrarot wurden dann noch fünf ebenso große Zonen unterschieden. Wenn die Wärmestrahlen (von Sonnenlicht) durch Wasser gingen, so wurden von den einzelnen Zonen folgende Mengen A (in $^0/_0$) absorbiert, also die Mengen D (in $^0/_0$) hindurchgelassen.

Zone des Spektrums	A	D	Zone des Spektrums	A	D
fünfte dunkle Zone . .	100	0	Gelb	30	70
vierte dunkle Zone . .	96	4	Grün	26	74
dritte dunkle Zone . .	86	14	Blau	21	79
zweite dunkle Zone . .	81	19	Indigo	9	91
erste dunkle Zone . .	50	50	Violett	10(?)	90
Rot	35	66			

Konzentrierte Kochsalzlösung gab nahezu dasselbe Resultat wie Wasser.

Folgendes sind die Resultate der Versuche an farbigen Lösungen, die immer so angegeben sind, daß die Menge der durch Wasser hindurchgehenden roten Strahlen gleich 100 gesetzt wird.

[1] R. FRANZ, POGG. Ann. **94**. 337. 1855. — [2] R. FRANZ, ibid. **101**. 46. 1857.

Digitized by Google

Blaue Lösungen.

Zone des Spektrums	Wasser	Konzentrierte Kupfervitriollösung	1 g konzentr. $CuSO_4$-Lösung auf 10 g H_2O	800 g H_2O + 10 Tropfen $CuSO_4$-Lösung	Indigolösung: 1 Tl. konzentr. Indigolösung auf 100 Tle.
dritte dunkle Zone .	8,3	—	—	—	3,0
zweite dunkle Zone	16,6	0	0	12,2	8,5
erste dunkle Zone .	59,3	0	1,0	41,5	35,4
Rot	100	0	2,6	71,1	60,0
Gelb	75,3	0	24,0	63,8	7,7
Grün	47,6	0	38,7	43,4	3,1
Blau	27,4	0	26,9	23,1	0
Indigo	17,6	0	12,2	15,4	0
Violett	7,5	0	5,5	3,8	0

Grüne Lösungen.

Zone des Spektrums	Wasser	Konz. Lösung von SO_4Fe	1 Tl. der konz. Lösung auf 10 Tle. H_2O
dritte dunkle Zone .	8,3	—	—
zweite dunkle Zone .	16,6	—	2,8
erste dunkle Zone .	59,3	2,9	22,8
Rot	100	17,2	50,3
Gelb	75,3	22,0	52,0
Grün	47,6	11,8	34,3
Blau	27,4	2,0	17,5
Indigo	17,6	—	8,3
Violett	7,5	—	—

Rote und gelbe Lösungen.

Zone des Spektrums	Wasser	300 g H_2O + 3 Tropf. Rhodankalilösung + 3 Tropf. Eisenchloridlösung	Konzentrierte Lösung von saurem, chromsaurem Kali	Konzentrierte Lösung von chromsaurem Kali
dritte dunkle Zone .	83	0	2,0	—
zweite dunkle Zone .	16,6	9,0	21,8	20
erste dunkle Zone .	59,3	50,0	71,0	65
Rot	100	86,7	100	96
Gelb	75,3	36,1	63,7	65
Grün	47,6	1,1	8,0	28
Blau	27,4	0	0	7
Indigo	17,6	0	0	0
Violett	7,5	—	—	0

81. Schon aus den angeführten Untersuchungen von FRANZ ergibt sich, daß gewisse Eisensalze sehr starke Absorption hervorbringen. Dies sind, wie ZSIGMONDY[1] gezeigt hat, die Lösungen von Eisenoxydulsalzen, sogar in so geringem Prozentgehalt, daß die Lösungen farblos erscheinen. Folgendes sind die Resultate von ZSIGMONDY, die er bei Anwendung eines Argandbrenners als Wärmequelle und eines Flächenbolometers als Meßinstrument erhielt.

[1] R. ZSIGMONDY, WIED. Ann. 49. 531. 1893.

Digitized by Google

Dicke der Schicht 9,5 mm.

Gramm-moleküle in 1 Liter gelöst	Eisen-gehalt in %	Durchgelassene Wärme in % der totalen Strahlung				Eisen-chlorid. Fe_2Cl_6
		Eisenchlorür $FeCl_2$	Eisensulfat $FeSO_4$	Ferro-ammoniumsulfat, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$	Eisen-phosphat, $Fe(H_2PO_4)_2$	
2	11,2	1,16	—	—	—	—
1	5,6	1,85	1,87	—	2,10	—
$\frac{1}{2}$	2,8	4,06	4,06	4,40	—	11,2
$\frac{1}{4}$	1,4	6,73	6,75	—	—	—
$\frac{1}{8}$	0,7	8,95	8,94	—	—	—
$\frac{1}{16}$	0,35	10,31	10,32	—	—	—
$\frac{1}{32}$	0,175	10,93	10,87	—	—	—
Dest. Wasser	0,0	12,2	12,2	—	—	—

In dickeren Schichten war die Diathermanität folgende:

Eisengehalt in %	Dicke der Schicht 24,25 mm		Dicke der Schicht 58,8 mm	
	Durchgelassene Wärme in % der totalen Strahlung			
	$FeCl_2$	$FeSO_4$	$FeCl_2$	$FeSO_4$
1,4	2,69	2,58	1,14	—
0,7	4,56	4,47	2,12	2,05
0,35	6,17	6,16	3,29	3,22
0,175	7,17	7,26	4,36	—
Wasser	8,6	8,6	5,12	5,12

Für eine Reihe von Gläsern — fünf Sorten Jenaer-Glas, ferner Spiegelglas (Natron-Kalkglas) und zwei Baryt-Krongläser — fand ZSIGMONDY[1] nahezu dieselbe Diathermanität, daß nämlich 63—58% von der Wärme eines Argandbrenners durch 7,5—8 mm dicke Schichten derselben hindurchgingen. Dagegen macht ein Gehalt von Eisenoxydul die Gläser sofort außerordentlich atherman. Er untersuchte drei Gläser mit Eisenoxydulgehalt, nämlich:

Glas Nr. 21, Tonerde-Natron-Glas (8% Tonerde) mit etwas Eisen, schwach bläulichgrün gefärbt.

Glas *A* Natron-Kalk-Kron mit etwa 1% Eisenoxydul — blaugrün gefärbt.

Glas *B* Natronkalk mit 2% Eisenoxydul.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Glas	Dicke	Durchgelassene Wärme der totalen Strahlung	
		Argandbrenner	Zirkonlampe
Spiegelglas . . .	7,52 mm	62,5 %	59,0 %
Glas Nr. 21 . . .	7,65	20,97	20,4
Glas *A*	8,3	0,72	0,73
Glas *B*	8,5	0,0	—

Diese Eigenschaft der eisenoxydulhaltigen Gläser kann man nach ZSIGMONDY benutzen, um durchsichtige Schirme gegen strahlende Wärme aus Glas herzustellen.

82. AYMONNET[2] hat die Absorption einer Reihe von Lösungen gemessen, indem er das Spektrum einer besonders konstruierten Gasflamme[3] durch die in

[1] R. ZSIGMONDY, WIED. Ann. **49.** 535. 1893; s. a. P. PETINELLI, Riv. Scient. Induct. **27.** 121. 1895; Beibl. **19.** 784. 1895. C. FRIEDEL, WIED. Ann. **55.** 477. 1895. — [2] AYMONNET, C. R. **83.** 971. 1876; **84.** 259. 1876. — [3] AYMONNET, C. R. **82.** 1153. 1876.

Digitized by Google

einem Gefäß enthaltene Flüssigkeit sendete, und die gesamte Absorption der Wärme durch eine Thermosäule maß. Die Note in den Compt. rend. ist zu kurz, um Genaueres über seine Methode zu ergeben. Die Resultate sind folgende:

Wärmequelle: Gasflamme.

Dicke der Schicht?

Lösungen in Wasser

Name	Formel	Dichtigkeit bei 17°	Absorption
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	1,467	93,29 %
Chlorstrontium	$SrCl_2 + 6\,Aq$	1,125	90,14
Kaliumpyrosulfat	$S_2O_7K_2 + Aq$	1,207	89,26
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	1,444	85,91
Chlornatrium	NaCl	1,446	85,57
Zinkbromid	$ZnBr_2$	1,298	84,23
Zinkjodid	ZnJ_2	1,306	83,56
Chlorbaryum	$BaCl_2 + 2\,Aq$	1,214	82,89
Salpetersaures Ammoniak	NH_4NO_3	1,189	82.21
Chlorcalcium	$CaCl_2 + 6\,Aq$	1,489	80,54
Wasser	H_2O	0,999	80,20
Chlormangan	$MnCl_2 + 6\,Aq$	1,267	78,52
Natriumschwefelbikarbonat	—	—	80,87

Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff	12,08
Jod	12,00
Schwefel	11,85

83. Sehr diatherman ist eine ganz undurchsichtige Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff. TYNDALL[1] fand ihre Diathermansie bei Wärmequellen verschiedener Art folgendermaßen.

Jodlösung Wärmequelle	Diathermansie	Jodlösung Wärmequelle	Diathermansie
Dunkle Platindrahtspirale	100 %	Ölflamme	97 %
Lampenruß (100°)	100	Gasflamme	96
Rotglühende Platindrathspirale	100	Weißglühende Platindrahtspirale	95,4
Wasserstoffflamme	97	Elektrisches Licht	90

Über die Frage, ob Alaunlösungen stärker die strahlende Wärme absorbieren als Wasser, sind Versuche mit verschiedenem Erfolg ausgeführt worden. Während SH. BIDWELL[2] findet, daß Alaun eher weniger Strahlen absorbiert, als Wasser, findet PORTER[3] das Gegenteil und HUTCHINS[4] dasselbe wie BIDWELL.

DONATH[5] hat bolometrisch eine Kalialaunlösung, die bei 20° gesättigt war, bis zu $\lambda = 2,575$ untersucht und bei ihr genau dieselbe Absorption, mit denselben Maxima gefunden, wie bei Wasser (NICHOLS[6] war nur bis $\lambda = 1,4\,\mu$ gelangt), so daß damit bewiesen ist, daß der besonders starke Einfluß von Alaunlösungen auf die Absorption eine Fabel ist, die nur davon herrührt, daß das feste Alaun selbst besonders stark absorbiert.

[1] J. TYNDALL, Wärme. 4. Aufl. p. 533. — [2] SH. BIDWELL, Nature **44**. 565. 185. 1891. — [3] T. C. PORTER, ibid. **45**. 29. 1891. — [4] C. C. HUTCHINS, SILL. Journ. **43**. 526. 1892. — [5] B. DONATH, WIED. Ann. **58**. 609. 1896. — [6] E. F. NICHOLS, Phys. Rev. **1**. 1. 1892.

Digitized by Google

b) Diathermansie einiger organischer Flüssigkeiten und Beziehung zur chemischen Konstitution.

84. Schon FRANZ[1] fand bei seiner Zerlegung des Spektrums in einzelne Zonen (o. p. 310), daß durch Alkohol von der roten Zone und den ultraroten Zonen mehr Strahlen hindurchgehen als durch Wasser. Nennt man die Menge der roten Strahlen, die durch Wasser hindurchgehen 100, so ergeben sich für Wasser (bei anderer Schichtdicke als vorher) und Alkohol folgende Diathermansien für die einzelnen Farben:

Zone des Spektrums	D Wasser	D Alkohol	Zone des Spektrums	D Wasser	D Alkohol
dritte dunkle	8,3	12,2	Grün	47,6	41,5
zweite dunkle	16,6	30,1	Blau	27,4	21,3
erste dunkle	59,3	76,2	Indigo	17,6	9,1
Rot	100	117,1	Violett	7,5	3,7
Gelb	75,3	72,5			

Auch AYMONNET[2] hat die Absorption einiger organischer Flüssigkeiten gemessen und fand folgende Werte für die Absorptionen *A'*.

Amylalkohol	77,52	Terpentinöl	58,05
Essigsäure	72,81	Toluol	49,33
Äthylalkohol	69,12	Benzol	48,66
Methylalkohol	68,79	Schwefeläther	57,71
Chloroform	25,16		

85. Es wurden vielfach Untersuchungen angestellt, um eine Beziehung zwischen der Diathermansie der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung zu finden. Die erste Arbeit darüber lieferte SCHULTZ-SELLACK.[3] Die oben besprochenen Arbeiten von AYMONNET[4] liegen in derselben Richtung. LACHOWICZ[5], JOHNSON[6], ZSIGMONDY[7], NICHOLS[8] lieferten weitere Beiträge zu dieser Frage. Zuletzt hat FRIEDEL[9] eine ausführliche Untersuchung darüber veröffentlicht, indem er als Wärmequelle einen auf ca. 393,5^0 erhitzten Eisenblock nahm, dessen Wärmestrahlung hauptsächlich die Wellenlängen zwischen 1 μ und 9 μ enthielt. Das Maximum der ausgestrahlten Energie entspricht einer Wellenlänge von 4,03 μ. Derartige Untersuchungen mit ausgedehnten Spektralgebieten können natürlich eine sichere Erledigung der in Rede stehenden Fragen nicht liefern. Denn es können zwei sehr verschiedenartige Körper gleiche Diathermansie zeigen, auch wenn ihre Absorptionsgebiete in verschiedenen Teilen des Spektrums liegen, mehr oder minder ausgedehnt sind, und es können umgekehrt ähnliche Körper ganz verschiedene Diathermansie ergeben, wenn ihre Absorptionsgebiete auch nur um wenig verschoben sind, so daß das eine im Maximum der Energiekurve das andere davon etwas entfernt liegt. Aus den Resultaten der FRIEDELschen Untersuchung sei daher nur Folgendes angeführt.

1. Jedesmal, wenn in einer chemischen Verbindung, unter sonst gleichen Umständen, H, O, HO, N durch S oder Cl, Br, J ersetzt werden, nimmt die Diathermansie beträchtlich zu. Das heißt, anders ausgedrückt, daß von den Elementen die drei: H, O, N am meisten dazu beitragen, die Absorption der Ver-

[1] R. FRANZ, POGG. Ann. **101.** 46. 1857. — [2] AYMONNET, C. R. **83.** 971. 1876; **84.** 364. 1876. — [3] C. SCHULTZ-SELLACK. POGG. Ann. **139.** 182. 1870. — [4] AYMONNET, C. R. **83.** 971. 1876; **84.** 364. 1876. — [5] BR. LACHOWICZ, Ber. d. chem. Ges. **20.** 735. 1887. — [6] JOHNSON, Inaug.-Diss. Leipzig 1892. — [7] R. ZSIGMONDY, WIED. Ann. **49.** 531. 535. 1893. — [8] F. E. NICHOLS, Phys. Rev. **1.** 16. 1893. — [9] C. FRIEDEL, WIED. Ann. **55.** 453. 1898.

Digitized by Google

bindungen zu erhöhen und zwar in der Reihenfolge N, H, O vom größeren zum geringeren Einfluß gerechnet.

2. In homologen Reihen ändert sich die Diathermansie bis einer jedesmaligen Addition von CH_2, in einigen Reihen so, daß sie größer, in anderen so, daß sie geringer wird.

86. Während FRIEDEL den Einfluß einzelner Elemente auf die Diathermansie zu ermitteln suchte, wies ZSIGMONDY[1] mit Recht darauf hin, daß viel wesentlicher der Einfluß bestimmter Atomgruppen ist.

Das Hydroxyl übt einen starken absorbierenden Einfluß aus; Wasser und die Alkohole zeigen um so größere Absorption, je stärker der Gehalt an Hydroxylgruppen. Der Sauerstoff allein hat viel geringere Wirkung.

Die Amidogruppe bringt noch stärkere Absorption hervor als das Hydroxyl. Wenn dagegen der Stickstoff in Nitrogruppen oder in Cyangruppen in eine Verbindung eintritt, so ist sein Einfluß gering.

Der Einfluß der Gruppen auf die Diathermansie ist ganz entsprechend dem Einfluß größerer Gruppen auf den Farbstoffcharakter einer Verbindung, der sogenannten chromophoren Gruppen.

Genauere Beziehungen lassen sich erst aus einer spektralen Untersuchung der Absorption entnehmen. (Siehe Nr. 119.)

c) Diathermansie von Flüssigkeiten verschiedener Dicke.

87. TYNDALL[2] hat die Absorption einer Reihe von Flüssigkeiten untersucht, die er in eine Steinsalzzelle einfüllte. Die Diathermansie derselben war folgende bei einer rotglühenden Spirale als Wärmequelle:

Flüssigkeiten	Dicke				
	0,504 mm	1,028 mm	1,778 mm	3,556 mm	6,855 mm
Schwefelkohlenstoff .	94,5 %	91,6 %	87,5 %	84,8 %	82,7 %
Chloroform . . .	83,4	75,0	65,0	60,0	55,2
Methyljodid . . .	63,9	53,5	46,8	34,8	31,4
Äthyljodid	61,8	49,3	41,0	31,0	28,5
Benzol	56,6	44,3	37,5	28,5	26,4
Amylen	41,7	34,8	26,4	22,3	17,7
Schwefeläther . . .	36,7	26,5	23,9	21,4	14,8
Essigäther	—	26,0	22,0	18,0	13,9
Ameisenäther . . .	34,8	23,7	21,0	16,0	13,0
Alkohol	32,7	21,4	16,4	14,7	10,9
Wasser	19,3	13,9	11,2	9,0	9,0

Die Strahlung einer Wasserstoffflamme wird dagegen von Wasser in sehr viel geringerem Maße hindurchgelassen, obwohl sie eine viel höhere Temperatur hat. Es ergab sich bei einer Wasserstoffflamme als Wärmequelle die Diathermansie des Wassers bei einer Dicke von

	0,507	1,028	1,778	3,556	6,855 mm
Diathermansie	5,8	2,8	1,1	—	— %

Wendet man eine Wasserstoffflamme einmal allein als Wärmequelle an, das andere Mal, indem man durch sie eine Platinspirale zugleich zum Glühen bringt, so findet man bei den Flüssigkeiten folgende Werte der Diathermansie:

[1] R. ZSIGMONDY, WIED. Ann. 57. 639. 1896. — [2] J. TYNDALL, Phil. Trans. 1864; Wärme 4. Aufl. p. 483.

Digitized by Google

Name der Flüssigkeit	Dicke der Flüssigkeit 1,028 mm		1,799 mm	
	Flamme allein	Flamme und Spirale	Flamme allein	Flamme und Spirale
Schwefelkohlenstoff	77,7 %	87,2 %	70,4 %	26,0 %
Chloroform	54,0	72,8	50,7	69,0
Methyljodid	31,6	42,4	26,2	36,2
Äthyljodid	30,3	36,8	24,2	32,6
Benzol	24,1	32,6	17,9	28,8
Amylen	14,9	25,8	12,4	24,3
Schwefeläther	13,1	22,6	8,1	22,0
Essigäther	10,1	18,3	6,6	18,5
Alkohol	9,4	14,7	5,8	12,3
Wasser	3,2	7,5	2,0	6,4

Die Werte der Diathermansie für die verschiedenen Dicken erlauben nach dem Absorptionsgesetz die Konstante der Exponentialformel zu berechnen. Abweichungen von der Gültigkeit des Exponentialgesetzes hat KÖNIGSBERGER[1] zu konstatieren gemeint. Doch dürften diese wohl auf sekundären Ursachen beruhen. Sie können natürlich eintreten, wenn der Körper unter dem Einfluß der auffallenden Strahlen selbst Wärme emittiert, nach Analogie der Fluoreszenzerregung und der Erregung der X-Strahlen.

d) Abhängigkeit der Diathermansie von der Temperatur des strahlenden Körpers.

88. SCHNEEBELI[2] hat mittels des Bolometers die Absorption in Glas der strahlenden Wärme, die von einem Platinblech in der Bunsenflamme ausging, gemessen.

Aus der Formel

$$J = J_0 e^{-kx} \quad ,$$

wo J_0 die auffallende, J die durchgelassene Wërmemenge und x die Dicke der Glasschicht ist, ergab sich der Absorptionskoeffizient k für verschiedene Gläser folgendermaßen:

Dicke der Scheiben	J_0	J	k	Dicke der Scheiben	J_0	J	k
1,8 mm	142,9	70,0	0,396	170 mm	142,5	71,5	0,405
1,8	143,0	69,5	0,400	190	142,0	68,5	0,383
1,75	142,5	70,5	0,401				

Bei einer und derselben Glasplatte wird aber der Absorptionskoeffizient bedeutend kleiner, wenn die Temperatur des strahlenden Körpers wächst. Es war nämlich

Temperatur des strahlenden Körpers	Dicke der Glasplatte	k
100°	1,75	2,4
250	1,75	1,47
ca. 1000	1,75	0,42

[1] J. KÖNIGSBERGER, WIED. Ann. **61**. 687. 1897. — [2] H. SCHNEEBELI, ibid. **22**. 430. 1884.

Digitized by Google

Durchläuft das Licht, bevor es auf die untersuchte Glasplatte fällt, schon Glas von verschiedener Dicke, so wird der Absorptionskoeffizient kleiner in folgendem Verhältnis

Dicke der vorher durchlaufenen Glasschicht	k	Dicke der vorher durchlaufenen Glasschicht	k
0 mm	0,419	5 mm	0,150
1,8	0,207	10	0,084

Ebenso fand auch EDLER[1], daß bei Glimmer die Absorption kleiner wird, wenn die Temperatur des strahlenden Körpers wächst. Er fand für den Absorptionskoeffizienten k des Glimmers folgende Werte

Temperatur des strahlenden Körpers	$k \times 0{,}04455$	Temperatur des strahlenden Körpers	$k \cdot 0{,}04455$
16,0	0,638	109,5	0,322
26,6	0,340	138,8	0,302
39,5	0,338	159,4	0,290
65,5	0,335	188,4	0,286
92,6	0,325		

AYMONNET[2] zeigte ebenfalls, daß mit abnehmender Temperatur der Wärmequelle das Flintglas weniger diatherman wird, also mehr absorbiert. Für Ebonit fand BIANCHI[3] dasselbe.

Dasselbe zeigte BAUR[4] für Steinsalz. Der Absorptionskoeffizient k der Formel

$$A = e^{-kx}$$

ergab sich nämlich für eine Steinsalzplatte bei verschiedenen Temperaturen des strahlenden Körpers folgendermaßen:

Temperatur	k	Temperatur	k
270°	0,0976	95°	0,1559
165	0,1163	75	0,1588

89. Die Wärme, welche Ruß von 100° ausstrahlt, geht durch die meisten Stoffe sehr schwer hindurch, wie zuerst MELLONI[5] gezeigt hatte. Nur durch Steinsalz, Flußspat, Schwefel geht dieselbe nach MELLONIS Beobachtungen leicht hindurch. Ebenso auch, wie TYNDALL[6] fand, durch Schwefelkohlenstoff, Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, durch Brom, dann nach MAGNUS[7] auch durch Sylvin und nach BARRETT[8] durch Zweifach-Chlorkohlenstoff und nach BIANCHI[9] auch durch Ebonit. Dieser Reihe von Stoffen hat SCHULTZ-SELLACK[10] eine Anzahl weiterer zugefügt. Er benutzte als Wärmequelle einerseits einen mit Ruß überzogenen, durch Wasserdampf auf 100° gehaltenen Metallzylinder, andererseits eine Leuchtgasflamme, und erhielt folgende Resultate:

[1] J. EDLER, WIED. Ann. **40**. 531. 1890. — [2] AYMONNET, C. R. **82**. 1155. 1876. — [3] E. BIANCHI, Nuov. Cim. (4) **8**. 285. 1898. — [4] E. BAUR, WIED. Ann. **19**. 20. 1883. — [5] M. MELLONI, Thermocrosa. p. 191. — [6] J. TYNDALL, Phil. Trans. 1862. p. 67; 1866. p. 83. — [7] G. MAGNUS, POGG. Ann. **139**. 431. 1870. — [8] F. BARRETT, Phil. Mag. (4) **36**. 206. 1868. — [9] E. BIANCHI, Nuov. Cim. (4) **8**. 285. 1898. — [10] C. SCHULTZ-SELLACK, POGG. Ann. **139**. 182. 1870.

Digitized by Google

Durchstrahlte Substanz. Platten von	Dicke	Durchgehende Wärme	
		Ruß von 100°	Leuchtgasflamme
Chlorsilber	3 mm	46 %	30 %
Bromsilber	3	45	42
Bromkalium	3	16	13
Jodkalium	3	11	10
Kryolith	10	7	23
Zinkblende	5	29	23
Schwefelarsen mit Schwefel	0,8	21	26
Schwefelarsen	3	8	12
Glasiges Selen	0,4	50	36
Glasiges Selen	3	16	5

Außerdem untersuchte er eine Reihe von flüssigen Stoffen in einem Gefäß, das mit Steinsalzplatten verschlossen war. Die Flüssigkeiten bildeten eine Schicht von 8 mm Dicke.[1]

Durchstrahlte Substanz	Durchgehende Wärme	
	Ruß von 100°	Leuchtgasflamme
Zinnchlorid ($SnCl_4$)	44 %	80 %
Schwefeldichlorid (SCl_2)	41	95
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	50	51
Phosphor in CS_2	52	57
Zinnjodid (SnJ_4) in CS_2	44	47
Dreifachchlorkohlenstoff (C_2Cl_6) in Cl_2	5	38
Chloroform ($CHCl_3$)	2	30
Äthylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$)	0	12
Äthyljodid (C_2H_5J)	0	12

e) Abhängigkeit der Diathermansie von der Temperatur des diathermanen Körpers.

90. WILHELMY[2] untersuchte, ob eine Glasplatte bei höherer Temperatur diathermaner sei, als bei niedriger oder nicht. Er arbeitete mit einem dem MELLONIschen gleichen Apparat. Die Glasplatte wurde durch ein Luftbad erwärmt. Es wurde ihr Ausschlag allein an dem Galvanometer der Thermosäule bestimmt, dann der Ausschlag, wenn eine Argandlampe ihre Strahlen durch sie hindurchsendete. Die Resultate waren folgende.

Bei der Temperatur T wurden von der auffallenden Wärme D % hindurchgelassen:

T	D
8°	63,5 %
100	67,2
200	72,2

Umgekehrt fand PETINELLI[3], daß eine Glasplatte von 12 μ Dicke bei 100° etwas weniger durchlässig für die Strahlen eines LESLIEschen Würfels oder einer geschwärzten Porzellanplatte von 350° ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Glimmerplatte von 19 μ Dicke war für diese Strahlungen bei beiden Temperaturen gleich durchlässig.

Bei Absorptionsmessungen mit spektraler Zerlegung, also bei bestimmten Wellenlängen fand BOUMAN[4], daß bei einer und derselben Wellenlänge bei Quarz

[1] Eine Untersuchung von BR. LACHOWICZ (Chem. Ber. **20.** 735. 1887), bestreitet diese Resultate zum Teil. — [2] L. WILHELMY, POGG. Ann. **85.** 217. 1852. — [3] P. PETINELLI, Nuov. Cim. (4) **2.** 156. 1895; s. auch ibid. p. 356. — [4] Z. P. BOUMAN, Diss. Amsterdam 1897. p. 91 ff.; Zittingsverd. Akad. Amsterdam 1896—1897. p. 438; Beibl. **21.** 589. 1897.

Digitized by Google

die Diathermansie mit wachsender Temperatur des Quarzes fällt, bei Glas steigt sie erst, um nachher zu fallen.

Ebenso wie PETINELLI fand auch DECHANT[1], der mit dem ÅNGSTRÖMschen Kompensationspyrheliometer arbeitete, daß die Diathermansie von Glimmer (gegen die Strahlung einer 50 kerzigen Glühlampe) zwischen 13° und 170° sich nicht ändert.

Bei Wasser findet eine Abnahme der Diathermansie mit wachsender Temperatur statt

zwischen 13° und 50° um 1,2°/₀
„ 50° „ 82° „ 1 °/₀ .

Eine Alaunlösung zeigt ebenfalls eine Abnahme der Diathermansie zwischen 12° und 52° um 3°/₀ (bei 12° werden 27,7°/₀, bei 52° nur 24,1°/₀ der Wärme durchgelassen).

Bei Kobaltchlorsäurelösung betrug die Abnahme der Diathermansie

zwischen 10° und 51° 0,9°/₀
„ 51° „ 77° 4,2°/₀ .

Für die sichtbaren Strahlen hat KÖNIGSBERGER[2] zwei Gesetze aufgestellt, die, wenn sie allgemeine Gültigkeit besitzen sollen, auch für das ultrarote Gebiet bestehen müssen. Danach bewirkt steigende Temperatur bei festen selektiv absorbierenden Körpern eine Verschiebung der Absorptionskurven nach größeren Wellenlängen hin, wobei in einzelnen Fällen gleichzeitig das Absorptionsgebiet eine geringe Ausdehnung erfährt, ohne daß die Größe der maximalen Absorption sich ändert. Bei metallisch absorbierenden Körpern dagegen bleibt die Absorption im Temperaturintervall 10—360° (bei Platin bis 800°) ungeändert. Danach kann, je nach der Natur des durchstrahlten Körpers und der Wärmequelle die Durchlässigkeit wachsen oder abnehmen, wie es in obigen Fällen auch konstatiert ist.

f) Diathermansie des Steinsalzes und Sylvins (NaCl und KCl).

91. Von Steinsalz hatte zuerst MELLONI[3] behauptet, daß es Wärmestrahlen aller Art in gleichem Verhältnis hindurchlasse, also ein vollkommen farbloser Körper für die Wärmestrahlen sei. Auch hatte er diese Behauptung, der FORBES[4] und BADEN POWELL[5] bald zustimmten, gegen vielerlei Einwände verteidigt. Diese Einwände wurden erhoben von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[6], von STEWART[7], ZANTEDESCHI[8], VOLPICELLI[9], KNOBLAUCH[10], während MAGNUS[11] die Frage für nicht entschieden hielt. Aus diesem Grunde hat KNOBLAUCH[12] eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Frage unternommen, welche die vollständige Bestätigung der Ansicht von MELLONI lieferte. Um verschiedene Wärmestrahlen zu erhalten, ließ er zunächst das Sonnenlicht einmal direkt durch die Steinsalzstücke auf eine Thermosäule fallen, dann aber ließ er das Sonnenlicht von verschiedenen Körpern zunächst reflektieren und dieses reflektierte Licht, welches ganz anders wärmefarbig ist als das Sonnenlicht, durch das Steinsalz gehen.

Als zweite Methode, um ungleiche Wärmefarben zu erhalten, wendete KNOBLAUCH das Mittel an, daß er das Sonnenlicht durch eine Reihe verschie-

[1] O. DECHANT, Wien. Ber. **111.** 264. 1902. — [2] J. KÖNIGSBERGER, DRUDES Ann. **4.** 796. 1901. — [3] M. MELLONI, POGG. Ann. **35.** 298. 1835; **37.** 491. 1836; **43.** 21. 1838; **48.** 327. 1839; **49.** 577. 1840; **51.** 87. 1840; **62.** 21. 1844; **89.** 84. 1853. — [4] J. D. FORBES, ibid. **51.** 107. 1840. — [5] BADEN POWELL, Phil. Mag. (4) **3.** 536. 1852. — [6] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, POGG. Ann. **90.** 625. 1853. — [7] O. W. STEWART, Phil. Mag. (4) **20.** 535. 1860. — [8] F. ZANTEDESCHI, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **24.** 43. 1857. — [9] C. R. VOLPICELLI, C. R. **35.** 956. 1852. — [10] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **101.** 174. 1857. — [11] G. MAGNUS, ibid. **112.** 515. 1861. — [12] H. KNOBLAUCH, ibid. **120.** 179. 1863.

Digitized by Google

dener teilweise diathermaner Körper gehen ließ und wieder die durch das Steinsalz hindurchgehende Wärmemenge in Prozenten der auffallenden bestimmte.

Als dritte Methode benutzte er die, daß er die Wärmestrahlung, die durch das Steinsalz ging, herrühren ließ 1. von der Sonne, 2. von einer Argandlampe, 3. von einem auf 100° erhitzten Metallzylinder.

In allen diesen Fällen erwies sich die Diathermansie des Steinsalzes als genau gleich.

Die Erscheinungen bei Steinsalz mit rauher oder matter Oberfläche sind durch Diffusion der Wärmestrahlen modifiziert. Außer dem Steinsalz gibt es, wie zuerst MAGNUS[1] gezeigt hat, noch einen Körper, das Sylvin, reines Chlorkalium aus Staßfurt, welches ebenso große Diathermansie besitzt, wie das Steinsalz. Auch für diesen Stoff stellte KNOBLAUCH[2] dieselben Versuche an wie für Steinsalz, und fand, daß auch Sylvin wärmefarblos ist. Er wurden bei einem Stück 95°/₀ aller auffallenden Strahlen hindurchgelassen, ob nun die Strahlen von der Sonne oder von einem auf 100° erhitzten Metallzylinder ausgingen, ob sie von der Sonne direkt kamen, oder zuerst durch teilweise diathermane Körper hindurchgegangen waren, oder ob sie endlich durch diffuse Reflexion von rauhen Flächen verschieden wärmefarbig gemacht waren.

Nach dem KIRCHHOFFschen Gesetze (s. w. u.) muß dagegen Steinsalz diejenige Wärme, die von Steinsalz selbst ausgestrahlt wird, viel stärker absorbieren und ebenso Sylvin diejenige, die von Sylvin ausgestrahlt wird. Dies ist auch von MAGNUS[3] experimentell gezeigt worden.

Diese sehr wichtige Eigenschaft des Steinsalzes und Sylvins beruht darauf, daß diese Körper erst einen Streifen metallischer Absorption bei sehr großen Wellenlängen haben, nämlich Steinsalz bei $\lambda = 51\,\mu$, Sylvin bei $\lambda = 61\,\mu$ (s. o. p. 268). In allen Wärmequellen sind diese großen Wellenlängen in so geringer Intensität vorhanden, daß ihre Absorption im Gegensatze zu der Durchlässigkeit der gesamten anderen Energie für die gewöhnlichen Versuche nicht meßbar in Betracht kommt.

2. Integrale Diathermansie und Absorption von Gasen und Dämpfen.

a) Abhängigkeit der Diathermansie von der Natur und Dichte der Gase.

92. Der erste, welcher Gase auf ihre Diathermansie untersuchte, war FRANZ.[4] Bei seinen Untersuchungen wurde als Wärmequelle ein ARGANDscher Brenner benutzt. Gemessen wurde mit der Thermosäule. Die Gase wurden in Röhren von 452—900 mm Länge eingefüllt, die mit Spiegelglasplatten verschlossen waren.

Die nächste, ausführliche Untersuchung in diesem Gebiete rührt von MAGNUS[5] her. Er wendete zunächst als Wärmequelle kochendes Wasser an und benutzte einen Apparat, bei dem die Wärme nur durch die Gase, gar nicht durch Verschlußplatten hindurchzugehen brauchte. Die Beschreibung dieses Apparats ist in der Originalabhandlung nachzulesen. Gemessen wurde mit der Thermosäule. Es ergaben sich folgende Werte für die Diathermansie des Gase unter 1 Atmosphäre Druck:

---

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. **134.** 302. 1868. — [2] H. KNOBLAUCH, ibid. **136.** 66. 1869. — [3] G. MAGNUS, ibid. **139.** 431. 1870. Einwände dagegen von H. KNOBLAUCH, ibid. **139.** 150. 1870 sind nicht stichhaltig. Siehe auch die Versuche von O. HARRISON, Phil. Mag. (5) **6.** 423. 1877. E. BAUR, WIED. Ann. **19.** 17. 1883. — [4] R. FRANZ, POGG. Ann. **94.** 337. 1855. — [5] G. MAGNUS, ibid. **112.** 514. 1861.

Digitized by Google

Luftverdünnter Raum	100	Stickoxydul	74,06
Luft	88,88	Grubengas	72,21
Sauerstoff	88,88	Cyangas	72,21
Wasserstoff	85,79	Äthylen	46,29
Kohlensäure	80,23	Ammoniak	38,83
Kohlenoxyd	79,01		

Bei weiteren Versuchen wurde als Wärmequelle eine Gasflamme benutzt, dabei aber die Gase in eine mit Spiegelglasplatten verschlossene Röhre von 1 m Länge eingefüllt. Es ergaben sich verschiedene Werte, je nachdem die Röhre innen geschwärzt, oder nicht geschwärzt war. Es ist klar, daß bei nicht geschwärzter Röhre durch innere Reflexion eine scheinbar veränderte Diathermansie sich ergeben muß. Die Resultate an der geschwärzten Röhre sind also die sichereren. Folgende Zahlen fanden sich für Gase unter 1 Atmosphäre Druck bei der Gasflamme als Wärmequelle.

	Geschwärzte Röhre	Nicht geschwärzte Röhre
Leerer Raum	100	100
Atmosphärische Luft	97,56	85,25
Sauerstoff	97,56	85,25
Wasserstoff	96,43	83,77
Kohlensäure	91,81	78,08
Kohlenoxyd	91,85	72,05
Stickoxydul	87,85	75,50
Grubengas	65,87	76,61
Äthylen	64,10	59,96
Ammoniak	58,12	55,00

Ob die angewendete Luft trocken oder mit Wasserdampf gesättigt war, machte keinen Unterschied in der Diathermansie. Dieses Resultat hat sich jedoch bei weiteren Untersuchungen nicht bestätigt (s. w. u.). In jedem Falle absorbiert die Luft sehr wenig.[1]

93. Die ausführlichsten Untersuchungen in diesem Gebiete rühren von Tyndall her, die er teils in besonderen Aufsätzen[2], teils in einem ausführlichen Werke[3] behandelt hat. In diesen Arbeiten brachte er zunächst die Gase und Dämpfe in innen polierte Messingröhren, die mit Steinsalzplatten verschlossen waren und wendete eine Thermosäule an, die er zum Teil als Differentialapparat einrichtete. Er ließ nämlich die beiden Seiten der Thermosäule von zwei gleichen Wärmequellen bestrahlen und brachte auf die eine Seite die Röhre mit dem absorbierenden Gase. Als Wärmequelle benutzte er immer einen mit Ruß überzogenen Würfel, der auf 100^0 durch siedendes Wasser erhitzt war. Die Gase Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff ergaben eine Absorption von $^1/_3\,^0/_0$, als sie bei Atmosphärendruck eine Röhre von 1,2 m Länge erfüllten, also eine Diathermansie von $99{,}7\,^0/_0$. Dagegen gab Äthylen in derselben Röhre bei Atmosphärendruck eine Absorption von $81\,^0/_0$, also eine Diathermansie von $19\,^0/_0$. Eine Untersuchung der Abhängigkeit dieser Absorption von dem Druck (bezw. der Dichte) des Gases ergab folgendes:

[1] Die Versuche von H. Buff, Pogg. Ann. **158**. 177. 1876 sind unrichtig; siehe J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. **30**. 10. 1877. — [2] J. Tyndall, 1. Abhandl. Phil. Trans. 1861. p. 1; Pogg. Ann. **113**. 1. 1861; 2. Abhandl. Phil. Trans. **152**. 59; Pogg. Ann. **116**. 1. 1862; 3. Abhandl. Phil. Trans. 1863. p. 374; 4. Abhandl. Phil. Trans. 1864. 201; 5. Abhandl. Phil. Trans. 1864. p. 327. — [3] J. Tyndall, Wärme. 4. Aufl. Braunschweig, Vieweg 1894.


Digitized by Google

Druck	Äthylen Absorption	Äthylen Diathermansie	Druck	Äthylen Absorption	Äthylen Diathermansie
25,4 mm	25 %	75 %	7,817 mm	50,6 %	49,4 %
50,8	34,1	65,9	.203,2	51,1	48,9
76,2	39,5	60,5	228,6	52,8	47,2
101,6	42,8	57,2	254,0	53,3	46,7
127,0	45,3	54,7	508,0	63,1	36,9
152,4	49,2	50,8			

Die Angabe der prozentischen Absorption bezw. Diathermansie in vorstehender Tabelle ist einigermaßen unsicher, da TYNDALL in den ersten Abhandlungen nicht angibt, wie groß die gesamte, ohne Gaszwischenschicht auf die Thermosäule fallende Wärmemenge der Wärmequelle ist. Aus diesem Grunde haben die ersten Zahlen TYNDALLs nur einen beschränkten relativen Wert, der auch dadurch noch mehr verringert wird, daß TYNDALL fast stets mit einer innen polierten Röhre arbeitete, bei der Reflexionen in hohem Maße stattfinden mußten. Aus diesem Grunde muß die Angabe einiger relativer Resultate genügen.[1]

Zunächst geht schon aus obiger Tabelle hervor, daß die Absorption durchaus nicht der Dichtigkeit, also der Menge der Gase in der Röhre proportional ist. Nur bei sehr geringen Dichtigkeiten bezw. Drucken findet diese Proportionalität statt. Als z. B. in eine Röhre von 3605 cm³ Inhalt der Reihe nach 1, 2, 3 . . mal je 0,8278 cm³ (je ein Maß) Äthylen von Atmosphärendruck hineingelassen wurden, ergaben sich folgende Absorptionen (in beliebigem Maße).

Maße	Absorption	Maße	Absorption
1	2,2	9	19,8
2	4,5	10	22,0
3	6,1	11	24,0
4	8,8	12	25,4
5	11,0	13	29,0
6	12,0	14	20,2
7	14,8	15	33,5
8	16,8		

Bis zu dieser Dichtigkeit geht also die Absorption der Dichte proportional.

So ergaben sich folgende relative Werte für die Absorptionen von Gasen und Dämpfen bei einer Atmosphäre Druck und bei einem Zoll (25,4 mm) Druck.

	Absorption bei 1 Atm.	Absorption bei 25,4 mm Druck		Absorption bei 1 Atm.	Absorption bei 25,4 mm Druck
Luft	1	1	Bromwasserstoffsäure	—	1005
Sauerstoff	1	1	Stickoxyd	—	1590
Stickstoff	1	1	Stickoxydul . . .	355	1860
Wasserstoff . . .	1	1	Schwefelwasserstoff .	390	2100
Chlor	39	60	Sumpfgas	403	—
Brom	—	160	Schweflige Säure . .	710	6480
Chlorwasserstoff . .	62	—	Äthylen	970	6030
Kohlenoxyd . . .	90	758	Ammoniak	1195	5460
Kohlensäure . . .	90	972			

Die Absorption der vier ersten Gase wurde nicht bei 25,4 mm direkt gemessen, sondern = $^1/_{30}$ der Absorption angenommen, die sie bei einer Atmosphäre zeigten.

[1] Siehe eine Kritik der TYNDALLschen Resultate bei E. LECHER u. J. PERNTER, WIED. Ann. 12. 180. 1881.


Digitized by Google

Noch viel stärker sind die Absorptionen bei folgenden Dämpfen. Die Zahlen der folgenden Tabelle beziehen sich auf die Absorption einer Atmosphäre Luft als Einheit. Um sie also mit den Zahlen der vorhergehenden Tabelle in Einklang zu bringen, müssen alle Ziffern bei dem Druck von

	2,54 mm	12,70 mm	25,4 mm
multipliziert werden mit	300	60	30

	Absorption bei einem Drucke bei		
	2,54 mm	12,70 mm	25,4 mm
Schwefelkohlenstoff	15	47	62
Methyljodid	35	147	242
Benzol	66	182	267
Chloroform	85	182	236
Methylalkohol	109	390	590
Amylen	182	535	823
Schwefeläther	300	710	870
Alkohol	325	622	—
Ameisenäther	480	470	1075
Essigäther	590	986	1195
Propionsaures Äthyl	596	970	—
Borsäureäther	620	—	—

Auch Ozon zeigte eine stark absorbierende Wirkung.

94. HOORWEG[1], der nach einer der MAGNUSschen ähnlichen Methode gearbeitet hatte, erhielt für die Dämpfe folgende Resultate. Es betrug die Absorption

Namen der Dämpfe	Wärmequelle		
	Leslicher Würfel 100°	Erhitzte Kupferplatte	Erhitzter Ziegelstein
Länge der Röhre	50 cm	100 cm	100 cm
Wasserdampf	0 %	2 %	2,3 %
Kohlensäure	1,2	—	—
Schwefelkohlenstoff	1,6	5	—
Leuchtgas	3,5	—	—
Benzol	4	—	—
Methylalkohol	7,2	23	37
Alkohol	9	21	26
Schwefeläther	16,8	19,7	27,5
Essigäther	24	27	32,6
Ameisenäther	—	23,2	28,6

Bei höherer Temperatur absorbieren die Dämpfe die strahlende Wärme etwas stärker, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

	Absorption von	
	0°	18°
Wasserdampf	2 %	2,2 %
Alkohol	23,3	36

95. LECHER und PERNTER[2] haben in sehr sorfältiger Weise die Diathermansie einiger Gase und Dämpfe bestimmt. ebenfalls mit der Thermosäule, aber in einem besonders zweckmäßig hergerichteten Apparat, wegen dessen auf die Abhandlung

[1] J. L. HOORWEG, POGG. Ann. **155**. 385. 1875. — [2] E. LECHER u. J. PERNTER, WIED. Ann. **12**. 180. 1881.



verwiesen werden muß. Die Gasschichten hatten bei ihnen eine Länge von 31,0 cm, als Wärmequelle diente ein berußtes Kupferblech von 100°. Es ergab sich zunächst, daß trockene Luft überhaupt keine angebbare Absorption ausübt, ebensowenig auch feuchte Luft. Die übrigen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Wärmequelle 100°. Länge der Schicht 31,0 cm.

Name des Dampfes	Druck	Diathermansie	Name des Dampfes	Druck	Diathermansie
Reine trockene Luft .	760 mm	100	Äthylalkohol	7 mm	97,25
Feuchte Luft	760	100	„	3	98,38
Methylalkohol	44	99,62	Essigsäure	5	92,16
Ameisensäure	145	98,55	Schwefeläther	244	56,30
Chloroform	70	99,50	„	195,2	69,24
Kohlenoxyd	744	93,40	„	73	77,68
Kohlensäure	449	92,15	„	41,2	87,38
„	340	94,41	„	19,0	88,32
„	190	96,24	„	12,8	94,96
„	8	99,29	Gärungsbutylalkohol . .	3	88,27
Äthylalkohol	21	93,50	Gärungsamylalkohol . .	unmeßbar	97,36
„	10	96,85	Benzol	42	93,81

Aus ihren Resultaten schließen die Verfasser, daß der eigentlich absorbierende Bestandteil in der Atmosphäre nicht der Wasserdampf, sondern, wie LECHER später ausführt (s. u.), die Kohlensäure ist.[1]

96. Da also Dämpfe, in äußerst geringer Menge der Luft beigemengt, schon erhebliche Absorptionen hervorbringen, so versuchte TYNDALL[2], ob nicht auch wohlriechende Substanzen, die ja in der Luft äußerst fein zerteilt sind, sich durch ihre Absorption für Wärmestrahlen zu erkennen geben. In der Tat fand er (bezogen auf die Absorption der Luft bei Atmosphärendruck als Einheit) folgende

Absorption wohlriechender Substanzen.

	Absorption		Absorption
Patschouli . . .	30	Orangenöl . . .	67
Sandelholz . . .	32	Thymian . . .	68
Geranium . . .	33	Rosmarin . . .	74
Nelkenöl . . .	34	Lorbeeröl . . .	80
Rosenöl . . .	37	Kamillen . . .	87
Bergamott . . .	44	Kassiaöl	109
Neroli	47	Spike	355
Lavendel . . .	60	Anis	372
Zitronenöl . . .	65		

b) Beziehung zwischen der Absorption von Flüssigkeiten und der Absorption ihrer Dämpfe.

97. In späteren Arbeiten hat TYNDALL[3] die Absorption der Wärmestrahlen durch Dämpfe noch in verschiedenfacher Weise weiter untersucht, wobei er auch den früheren Mangel dadurch verbesserte, daß er die Absorption bezw. Diathermansie in Prozenten der durchgelassenen Wärmemenge angab.

[1] FL. BARRET (Phil. Mag. [4] 28. 108. 1864) hat durch Strahlungsversuche die Menge der Kohlensäure in ausgetrockneter Luft bestimmt. — [2] J. TYNDALL, Wärme p. 436. — [3] J. TYNDALL, Phil. Trans. 1864. p. 201.

Digitized by Google

Er verglich zunächst die Absorption der Dämpfe mit der der betreffenden Flüssigkeiten und fand folgende Resultate.

Absorption der Wärme, die von einer rotglühenden Spirale herrührt, durch

Substanz	Flüssigkeit von 0,06 mm Dicke	Dampf von 12,7 mm Druck
Schwefelkohlenstoff .	8,4 %	4,7 %
Chloroform	25,0	6,5
Methyljodid	46,5	9,6
Äthyljodid	50,4	17,7
Benzol	55,4	20,6
Amylen	65,2	27,5
Schwefeläther . . .	73,5	31,9
Essigäther	74,0	34,6
Ameisenäther . . .	76,3	31,4
Alkohol	78,6	28,6
Wasser	86,1	—

Es ist also die Reihenfolge der Substanzen nicht dieselbe, ob sie als Flüssigkeiten oder als Dämpfe angewendet wird. TYNDALL zeigt aber, daß man dieselbe Reihenfolge erhält, wenn man die Dämpfe nicht unter gleichem Druck anwendet, sondern unter Drucken, die den Dampfvolumina proportional sind.

DESAINS[1] hatte schon an Äther und Ameisenäther nachgewiesen, daß ein und dieselbe Menge Substanz dieselbe Absorption ausübt, ob sie nun in flüssigem Zustand (also geringer Dicke) oder in dampfförmigem Zustand (also großer Dicke) angewendet wird. Als Wärmequelle diente zuerst eine Lampe mit Glaszylinder, später[2] eine auf 400^0 erhitzte Kupferplatte.

Es ergab sich bei der Lampe als Wärmequelle die Absorption durch flüssigen Schwefeläther zu 35%, durch den Dampf desselben Äthers 35,6%, durch flüssigen Ameisenäther 27%, durch den Dampf des Ameisenäthers 29%. Dabei waren die Dämpfe enthalten in einer Röhre von 1 m Länge und 1 dcm Durchmesser.

Über diese Beziehungen bei spektraler Absorption s. Nr. 123.

c) Abhängigkeit der Diathermansie der Dämpfe von der Temperatur und Natur des strahlenden Körpers.

98. Die folgende Untersuchung von TYNDALL zeigt, wie sich die Absorption bezw. die Diathermansie der Dämpfe (bei 12,7 mm Druck) ändert, wenn die Wärmequelle verschiedene Temperatur hat.

Absorption der Wärme durch Dämpfe (12,7 mm Druck).

Name des Dampfes	Wärmequelle: eine Platinspirale kaum sichtbar glühend	rotglühend	weißglühend	nahe am Schmelzpunkt
Schwefelkohlenstoff .	6,5 %	4,7 %	2,9 %	2,5 %
Chloroform	9,1	6,3	5,6	3,9
Methyljodid . . .	12,5	9,6	7,8	—
Äthyljodid	21.0	17,7	12,8	—
Benzol	26,3	20,6	16,5	—
Amylen	35,8	27,5	22,7	—
Schwefeläther . . .	43,4	31,4	25,9	23,7
Ameisenäther . . .	45,2	31,9	25,1	21,3
Essigäther	49,6	34,1	27,2	—

[1] P. DESAINS, C. R. 64. 1086. 1867; POGG. Ann. 131. 491. 1867. — [2] P. DESAINS, C. R. 65. 406. 1867.

Digitized by Google

Je höher also die Temperatur der Wärmequelle ist, um so größer wird die Diathermansie der Dämpfe, um so geringer ihre Absorption. Bei einem LESLIEschen Würfel mit Ruß bedeckt und mit siedendem Wasser gefüllt, ergaben sich folgende Werte:

Name des Dampfes	Absorptionen	Name des Dampfes	Absorptionen
Schwefelkohlenstoff .	6,6 %	Amylen	74,1 %
Methyljodid . . .	18,8	Schwefeläther . . .	54,1
Chloroform	21,6	Ameisenäther . . .	60,4
Äthyljodid	29,0	Essigäther	69,9
Benzol	34,5		

Schon hieraus ergibt sich, daß die Absorption auch von der Natur der Strahlen der Wärmequelle, nicht bloß von ihrer Temperatur abhängt. Das ergibt sich noch mehr aus folgenden Versuchen, in denen einmal die mattblaue Flamme eines Bunsenbrenners, dann eine helleuchtende Gasflamme als Wärmequelle angewendet wurde. Zum Vergleich sind die Zahlen bei weißglühender Spirale hinzugefügt.

Name des Dampfes	Absorption durch		
(12,7 mm Druck)	mattblaue Bunsenflamme	helle Gasflamme	weißglühende Spirale
Schwefelkohlenstoff .	11,1 %	9,8 %	2,9 %
Chloroform	6,2	12,0	5,6
Methyljodid . . .	—	16,5	7,8
Äthyljodid	14,0	19,5	12,8
Benzol	17,9	22,0	16,5
Amylen	24,2	30,2	22,7
Ameisenäther . . .	33,3	34,6	25,9
Schwefeläther . . .	36,3	35,7	25,1
Essigäther	31,9	38,7	27,2

Eine Kohlenoxydflamme gab folgende Absorptionen in Kohlensäure und Äthylen von verschiedenem Drucke.

Druck	Absorption in Kohlensäure	Absorption in Äthylen
25,4 mm	48,0 %	23,2 %
50,8	55,5	34,7
76,2	60,3	44,0
101,6	65,1	50,6
127,0	68,6	55,1
254	74,3	65,5

Für eine solche Flamme ist also Kohlensäure ein sehr stark absorbierender Körper.

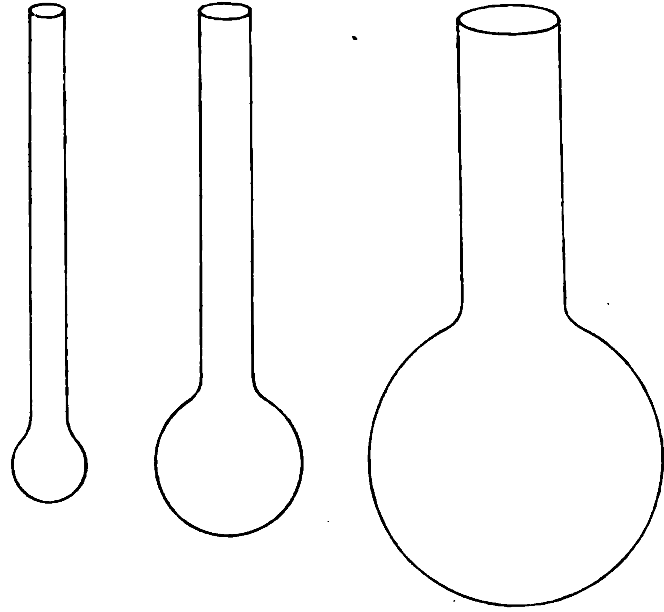
d) Akustische Methode zur Untersuchung der Absorption.

99. Eine neue Methode zur Untersuchung der Absorption der strahlenden Wärme in Gasen und Dämpfen wurde — angeregt durch die Erfindung des Radiophons — gleichzeitig von TYNDALL[1] und RÖNTGEN[2] ausgearbeitet. Die Methode

[1] J. TYNDALL, Phil. Mag. (5) **13**. 435. 1882; s. a. P. G. TAIT, Nature **26**. 639. 1882. — [2] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **23**. 1. 259. 1884; s. a. L. HEINE, ibid. **16**. 441. 1882.

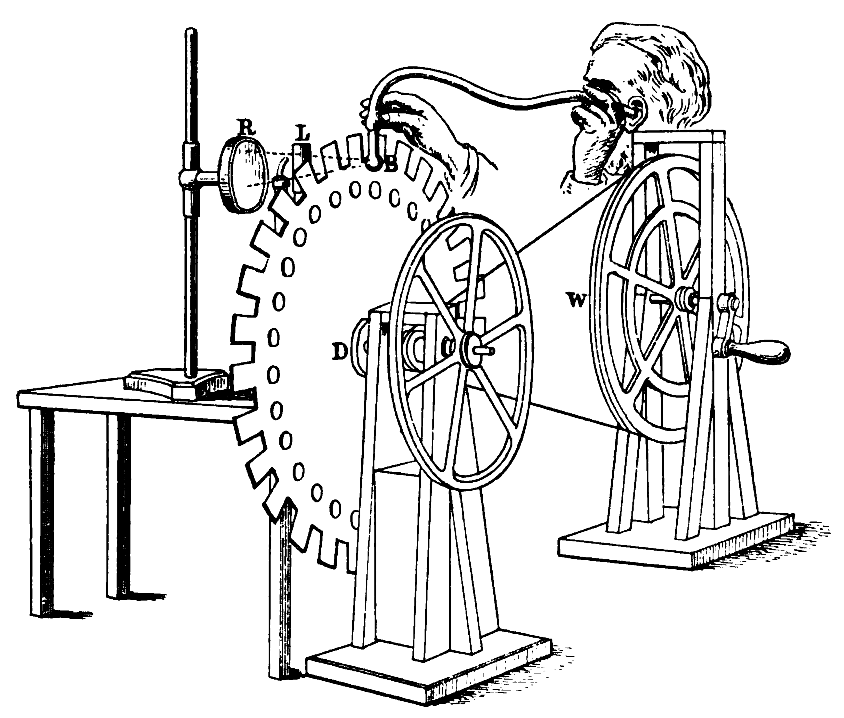
Digitized by Google

ist allerdings zunächst nur zu qualitativer Erkennung der Absorption und zur Bestimmung der Reihenfolge der Gase und Dämpfe in bezug auf Diathermansie



Figur 71.

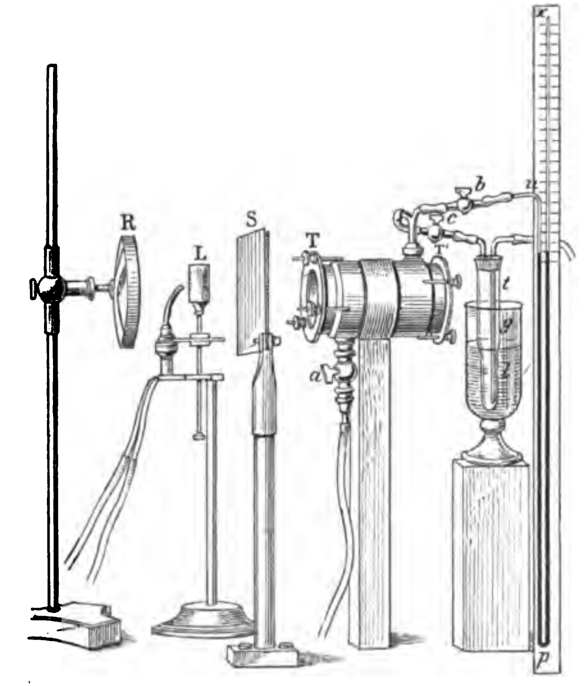
geeignet, gibt aber bei sorgfältiger Handhabung auch quantitative Resultate. Sendet man Wärmestrahlen intermittierend durch ein Gas, so bewirkt die Absorption



Figur 72.

Digitized by Google

periodische Druckzunahmen und Druckabnahmen, die bei passender Anordnung als Töne gehört werden. Zu dem Zwecke brachte Tyndall die Gase bezw. Dämpfe in Flaschen von der Form Figur 71. Als Wärmestrahlen dienten die von einem versilberten Spiegel zurückgeworfenen Strahlen eines Kalklichtes. In Figur 72 ist L das Kalklicht, R der Silberspiegel, und die Strahlen gehen abwechselnd durch die Lücken des rasch gedrehten Rades D und fallen auf die Flasche B, welche den Dampf oder das Gas enthält. Auf den Hals dieser Flasche ist ein Kautschukschlauch gesetzt, welcher direkt zum Ohre des Beobachters führt. Man hört daher, je nach der Stärke der Absorption, lautere oder leisere Töne.



Figur 73.

Um die Druckänderungen zu messen, wurden die Gase und Dämpfe wie in Figur 73 in ein Glasrohr TT' hineingebracht, das mit Steinsalzplatten verschlossen war. Dasselbe stand mit einem Manometer up in Verbindung, welches Wasser als Flüssigkeit enthielt. Die Strahlen des Kalklichtes L, von dem Spiegel R zurückgeworfen, gingen, wenn der Schirm S umgeschlagen wurde, durch das Gas und erzeugten eine Druckänderung, die an dem Manometer gemessen wurde. So erhielt Tyndall folgende Resultate:

I. Dämpfe.

Name der Flüssigkeit	Siedepunkt	Druckzunahme in mm Wasser	Charakter des Tones
1. Schwefeläther	35°	300	sehr laut
2. Amylenhydrat	30	279	„
3. Aceton	58	267	„
4. Bromäthyl	39	264	„
5. Ameisenäther	55	261	„
6. Essigäther	74	248	„
7. Acetal	104	237	„
8. Allylchlorid	46	235	„
9. Methyljodid	45	233	„
10. Äthylendichlorid	57	217	laut
11. Äthylnitrat	86	208	„
12. Amylnitrat	99	205	„
13. Butylchlorid	69	185	„
14. Butyläther	121	183	„
15. Ameisensäure	99	180	„
16. Valeral	100	172	„
17. Valerianäther	144	168	„
18. Propylacetat	102	166	„
19. Methylalkohol	—	162	„

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Name der Flüssigkeit	Siedepunkt	Druckzunahme in mm Wasser	Charakter des Tones
20. Äthyljodid	72°	148	mäßig
21. Butylbromid	92	134	"
22. Äthylenchlorid	85	127	"
23. Butylacetat	114	120	"
24. Benzol	81	117	"
25. Kohlensäureäthyläther	126	108	"
26. Amylchlorid	102	105	"
27. Chlorpikrin	112	94	"
28. Allyljodid	101	92	"
29. Chloroform	61	89	"
30. Butyljodid	121	88	"
31. Allylalkohol	97	84	"
32. Schwefelkohlenstoff	43	81	"
33. Amylbromid	119	78	"
34. Äthylcyanid	98	77	"
35. Butylalkohol	110	72	schwach
36. Amylnitrat	147	67	"
37. Äthyloxalat	—	66	"
38. Methylcyanid	82	64	"
39. Tetrachlorkohlenstoff	77	58	"
40. Bromoform	150	44	"
41. Xylol	140	44	"
42. Amylalkohol	130	42	"
43. Amyljodid	146	42	"
44. Terpentinöl	160	39	"
45. Cymol	175	38	"
46. Buttersäure	163	sehr gering	sehr schwach
47. Amylbutyrat	176		
48. Kaprylalkohol	180		
49. Valeriansäure	175		
50. Reines Anilin	184		
51. Önanthinäther	188		
52. Amylvalerianat	196		
53. Salizylsäure	196	sehr schwach	sehr schwach. Wenn die Flüssigkeiten bis zum Sieden gebracht wurden, wurden gewöhnlich Töne gehört.
54. Kapronsäure	205		
55. Nitrobenzol	205		
56. Kreosol	210		
57. Menthol	213		
58. Chinolin	238		
59. Eugenol	247		
60. Nikotin	250		
61. Monobromnaphtalin	277		
62. Sebacinäther	308		

II. Gase.

Name des Gases	Druckzunahme in mm Wasser	Name des Gases	Druckzunahme in mm Wasser
Chlormethyl	350	Kohlenoxyd	116
Aldehyd	325	Sauerstoff	5
Äthylen	315	Wasserstoff	5
Schwefeläther	300	Stickstoff	5
Stickoxyd	198	Trockene Luft	5
Sumpfgas	164	Feuchte Luft (bei 50° C)	130
Kohlensäure	144		

Digitized by Google

e) Diathermansie und Absorption des Wasserdampfes und der Kohlensäure.

100. Während Magnus, wie oben erwähnt, keinen Unterschied in der Diathermansie zwischen trockener und feuchter Luft fand, ergab sich bei den Versuchen von Tyndall eine erheblich größere Absorption feuchter Luft als trockener, so etwa, daß der Wasserdampf in der Luft eine etwa 70 mal größere Absorption zeigte, als die Luft, in der er verteilt war. Über diese Frage hat sich zwischen Magnus und Tyndall eine langwierige Diskussion erhoben[1], an deren Schluß endlich Magnus die Erklärung der Tyndallschen Resultate darin zu finden glaubte, daß sich in den Röhren von Tyndall durch das Einblasen feuchter Luft die Feuchtigkeit zum Teil an den Wänden verdichtet (Vaporhäsion und daß dadurch eine Erkaltung der Luft eintritt, die von Tyndall fälschlich als eine Wärmeabsorption angesehen wurde. Obwohl diese Erklärung von Magnus sicher richtig ist, haben doch spätere Untersuchungen gezeigt, daß der Wasserdampf in der Tat ein wirkliches Absorptionsvermögen für die strahlende Wärme besitzt. Zunächst zeigte Hoorweg[2], daß die großen Absorptionen des Wasserdampfes, die Tyndall gefunden hatte, tatsächlich durch Vaporhäsion zu erklären seien, daß aber die ganze unmerkliche Absorption, die Magnus behauptete, nur dadurch sich zeigte, daß die Luftsäule bei Magnus zu kurz war. Die gesamte Ablenkung der Galvanometernadel hätte durch den Wasserdampf bei Magnus nur 0,08° betragen, während er höchstens 0,1° beobachten konnte. Hoorweg fand bei verschiedenen Längen der Versuchsröhre folgende Absorptionen in Prozenten:

Namen	Länge der Versuchsröhre		
	9 cm	50 cm	100 cm
Wasserdampf . . .	unmerklich	1,6 %	2 %
Alkoholdampf . . .	9 %	17	21

Bei verschiedenen Wärmequellen erhielt er in einer Röhre von 1 m Länge folgende Absorptionen:

Namen	Lesliescher Würfel	Erhitzte Kupferplatte	Erhitzter Ziegelstein	Leuchtende Flamme	Bunsenbrenner
Wasserdampf . . .	3 %	2,2 %	2,3 %	0,4 %	unmerklich
Alkoholdampf . .	27	28	26	9,7	6 %

Durch sehr sorgfältige Versuche fand dann Haga[3], daß die Absorption des Wasserdampfes von der Wärme, die ein schwarzer Lesliescher Würfel bei 100° ausstrahlt, folgende Beträge hat. In einer Länge einer Luftsäule von

	19 cm	29 cm
beträgt die Absorption	0,1 %	0,86 %

bei 17—18° C. Danach würden in einer feuchten Luftsäule von 1 m Länge 3,1 % der Wärme absorbiert werden.

---

[1] J. Tyndall, Pogg. Ann. **114.** 632. 1861. G. Magnus, ibid. **114.** 635. 1861. J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **23.** 252. 1862. G. Magnus, Berl. Ber. 1862. p. 569. J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **25.** 200. 1863. G. Magnus, Pogg. Ann. **118.** 575. 1863. J. Tyndall, Phil. Trans. **153.** 1. 1863; Phil. Mag. (4) **26.** 44. 1863. G. Magnus, Pogg. Ann. **121.** 174 u. 186. 1864. J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **32.** 118. 1866. H. Wild, Pogg. Ann. **129.** 57. 1866. G. Magnus, ibid. **127.** 613. 1865; **130.** 207. 1862. J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **33.** 425. 1867. G. Neumayer, ibid. (4) **31.** 510. 1866. J. L. Soret, ibid. (4) **32.** 478. 1866. Wild, Neumayer und Soret sprachen sich für Tyndall gegen Magnus aus. — [2] J. L. Hoorweg, Pogg. Ann. **155.** 385. 1875. — [3] H. Haga, Pogg. Ann. **160.** 31. 1877; s. die Bemerkungen dazu von J. L. Hoorweg, Journ. d. Phys. **6.** 153. 1877.

Digitized by Google

Viel geringere Werte der Absorption des Wasserdampfes erhielten dann wieder LECHER und PERNTER.[1] Bei einer Wärmequelle von 100° und bei einer Länge der feuchten Luftschicht von 31,0 cm konnten sie mit einer empfindlichen Thermosäule überhaupt keine Absorption der feuchten Luft (ebensowenig auch der trockenen Luft) konstatieren. Sie schließen sich der Ansicht von MAGNUS an, daß die TYNDALLschen Resultate durch Vaporhäsion hervorgebracht seien.[2]

101. Nach einer ganz anderen, oben p. 326 angegebenen Methode untersuchten später TYNDALL[3] und RÖNTGEN noch einmal dieselbe Frage nach der Absorption der Wärmestrahlen in feuchter Luft, nämlich nach der Methode der Messung der Druckänderung, die in dem Gase durch Wärmeabsorption entsteht. Beide Forscher kamen zu dem Resultat, daß feuchte Luft ganz merklich die strahlende Wärme absorbiert. RÖNTGEN[4] wendete alle Vorsichtsmaßregeln an, um sichere Resultate zu erzielen. Er erhielt folgende Druckzunahmen (in mm Wasser) bei feuchter Luft, die bei 0° und 12° gesättigt ist, mit verschiedenen Wärmequellen:

I. Luft, die bei 0° mit Wasserdampf gesättigt ist.

Wärmequelle	Druckzunahme	Wärmequelle	Druckzunahme
BUNSENsche Flamme . . .	2,18 mm	Glaskolben mit siedendem Wasser (100)	0,17 mm
Knallgaslampe	1,70	Becherglas mit Kältemischung	0
Glaskolben mit siedendem Anilin (182)	0,52		

II. Luft, die bei 12° mit Wasserdampf gesättigt ist.

Wärmequelle	Druckzunahme
BUNSENsche Flamme . . .	3,35 mm

III. Luft, die bei —15° mit Wasserdampf gesättigt war.

Wärmequelle	Druckzunahme
BUNSENsche Flamme . . .	0,94 mm

IV. Trockene Luft, aber mit ihrem Kohlensäuregehalt.

Wärmequelle	Druckzunahme
BUNSENsche Flamme . . .	2,35 mm
Knallgaslampe	0,83
Siedendes Anilin	0,07
Siedendes Wasser	0

Nach derselben Methode mit unwesentlichen Änderungen hat HEINE[5] eine Reihe von Mischungen von Luft und Wasserstoff mit Kohlensäure untersucht, wobei er als Wärmequelle einen Bunsenbrenner mit Schornstein anwendete. Die Gase befanden sich in einer 70,27 mm langen, innen hochpolierten Messingröhre mit Steinsalzplatten als Verschluß. Die Druckänderungen (in mm Wasser) waren folgende:

[1] E. LECHER u. J. PERNTER, WIED. Ann. **12.** 150. 1881. — [2] Aus atmosphärischen Erscheinungen suchte B. HILL (Proc. Roy. Soc. **33.** 216. 1882) zu zeigen, daß Wasserdampf das Hauptabsorbens ist. — [3] J. TYNDALL, Phil. Mag. (5) **13.** 435. 1882. — [4] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **22.** 1. 1884. — [5] L. HEINE, WIED. Ann. **16.** 441. 1882.

Digitized by Google

I. Mischungen von Luft und Kohlensäure.

Gehalt an CO_2	Druckänderung in mm Wasser	Gehalt an CO_2	Druckänderung in mm Wasser
100,000 %	49,5	1,098 %	26,3
68,660	45,4	0,517	21,0
47,142	42,6	0,244	15,3
32,368	40,7	0,115	10,8
22,228	38,7	0,054	7,2
10,477	36,1	0,026	4,5
4,939	34,0	0,012	2,5
2,328	31,0	0,000	0,0

II. Mischungen von Wasserstoff und Kohlensäure.

Gehalt an CO_2	Druckänderung in mm Wasser	Gehalt an CO_2	Druckänderung in mm Wasser
100,000 %	50,1	10,477 %	8,2
68,660	25,1	4,939	7,2
47,142	17,5	2,328	6,1
32,368	13,3	0,517	4,1
22,228	10,7	0,000	0,0
15,259	9,2		

Die Methode wurde von HEINE auch umgekehrt benutzt, um aus der Absorption auf den Prozentgehalt der Luft an Kohlensäure zu schließen, und zwar mit gutem Erfolge.[1]

KEELER[2] hat ebenfalls die starke Absorption der Kohlensäure auch für dunkle Wärmestrahlen nachgewiesen, während die Kohlensäure für die leuchtenden Strahlen durchsichtig ist.

102. ÅNGSTRÖM[3] hat in einer der ursprünglichen TYNDALLschen ähnlichen Anordnung, aber mit Anwendung des Bolometers die Absorption der Kohlensäure und des Wasserdampfes bei verschiedenen Drucken untersucht, indem er als Wärmequelle einen Argandbrenner, teils direkt, teils nach Durchstrahlung einer Schicht von Magnesiumoxyd von 0,1 bis 0,2 mm Dicke anwendete.

Seine Resultate sind folgende, wobei die Strahlung der Lampe direkt mit L, die Strahlung durch die dünnere Magnesiumoxydschicht mit M_2, die durch die dickere mit M_1 bezeichnet ist.

Kohlensäure.

Druck	Absorption in Prozenten L	M_2	M_1	Druck	Absorption in Prozenten L	M_2	M_1
0,0 mm	—	—	—	99,6 mm	6,6	11,2	9,4
26,0	3,7	7,2	6,8	404,8	8,3	15,9	14,4
50,7	4,1	9,2	8,2	771,5	9,9	17,7	16,3

Da er die Intensitätskurve der Gesamtstrahlung von L, M_2, M_1 spektrobolometrisch bestimmt hatte, so konnte er daraus schließen, daß die Absorptionsbanden der Kohlensäure ungefähr bei der Wellenlänge 3,5 μ liegen.

---

[1] Ähnliche Messungen liegen vor von MAC GREGOR, Proc. Edinb. Soc. **12.** 24. 1883. — [2] J. E. KEELER, SILL. Journ. of sc. **28.** 190. 1884. — [3] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **39.** 267. 1890.

Digitized by Google

Wasserdampf.

Bei 10 mm Druck zeigte Wasserdampf folgende Absorption in Prozenten der Gesamtwärme

Wärmequelle	L	M_2	M_1
Absorption . .	1,6 %	2,25 %	3,2 %

Die Absorption durch eine so dünne Schicht Wasser ist also sehr klein.[1]

Bei reiner, trockner Luft fand er Absorptionen von 0,12—0,28 %. Vollständig lassen sich alle Fragen über Diathermansie natürlich nur lösen durch Bestimmung derselben für die einzelnen Wellenlängen, wovon weiter unten.

103. ARRHENIUS findet, daß der Einfluß des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre auf die Temperatur der Erdoberfläche so bedeutend ist, daß er die Eiszeiten auf die bloße Zunahme dieses Kohlensäuregehalts zurückführt.[2]

In einer ausführlichen Untersuchung stellten ÅNGSTRÖM[3] und nach ihm KOCH[4] den Einfluß des Druckes auf die Absorption der Kohlensäure fest. Es ergab sich, daß eine Röhre von 1 m Länge bei dem Drucke p stärker absorbiert, als eine Röhre von p m Länge bei dem Drucke Eins. Z. B. betrug die Absorption der Kohlensäure in einer Röhre von 1 m Länge bei 4 Atmosphären Druck 16,2 %, dagegen bei 1 Atmosphäre Druck in 4 m Länge bloß 13,2 %. Die Absorption der Kohlensäure wächst also mit der Gasdichte. ÅNGSTRÖM hat dieses Resultat zwischen Drucken von 1—5 Atmosphären, KOCH zwischen $^1/_2$ und 2 Atmosphären nachgewiesen. Die Versuche des letzteren stimmen mit den oben zitierten von J. KEELER[5] quantitativ gut überein, dagegen wenig mit denen von ARRHENIUS.[6]

Daraus schließt ÅNGSTRÖM[7], daß ARRHENIUS den Einfluß der Kohlensäure in der Erdatmosphäre bedeutend überschätzt hat. Die Kohlensäure absorbiert immer höchstens 16 % der Erdstrahlung. Die Koinzidenz der Kohlensäurebanden mit den Maxima der Wasserdampfabsorption bei $\lambda = 2{,}64\,\mu$ und $\lambda = 14{,}5\,\mu$ scheint ihm zu zeigen, daß die Anwesenheit des Wasserdampfes in der Erdatmosphäre den Einfluß der Kohlensäure vermindert. Die beiden Banden erwiesen sich bisher nach den genauesten Messungen nicht als aus einzelnen Streifen zusammengesetzt.

3. Wärmestrahlung durch trübe Medien.

104. Während das Absorptionsgesetz für die Strahlung durch eine vollkommen homogene Substanz der Gleichung genügt

$$J = J_0 e^{-kl} \quad ,$$

wo l die Dicke der durchstrahlten Schicht ist und k für jede Wellenlänge einen bestimmten Wert hat, der zunächst keiner weiteren Gesetzmäßigkeit unterliegt, ist das anders bei Medien, die Partikeln in sich aufgelöst haben, sogen. trüben

[1] S. auch Versuche von C. C. HUTCHINS, SILL. Journ. (3) **43.** 357. 1892. — [2] SV. ARRHENIUS, Phil. Mag. (5) **41.** 237. 1896; DRUDES Ann. **4.** 690. 1901. — [3] K. ÅNGSTRÖM, DRUDES Ann. **6.** 163. 1901. — [4] J. KOCH, Öfvers Svenska Ak. Förh. **58.** 475. 1901; Beibl. **26.** 66. 1902. — [5] J. E. KEELER, SILL. Journ. **28.** 190. 1884. — [6] Eine Methode, um die Absorption der Kohlensäure in sehr geringen Schichtdicken zu messen, gibt F. KURLBAUM, WIED. Ann. **61.** 417. 1897. — [7] K. ÅNGSTRÖM, DRUDES Ann. **3.** 720. 1900; Öfvers Svenska Ak. Förh. **58.** 381. 1901; siehe auch W. VERY, U. S. Department of Agriculture Bulletin G. 1900. SV. ARRHENIUS, DRUDES Ann. **4.** 690. 1901. K. ÅNGSTRÖM, ibid. **6.** 163. 1901.

Digitized by Google

Medien. Bei diesen findet außer der gewöhnlichen Absorption auch noch eine Schwächung der Strahlung durch Diffusion statt. Behandelt man diese Diffusion einfach als diffuse Reflexion und Brechung, so kommt man, wie CLAUSIUS[1] gezeigt hat, auf das Gesetz

$$J = J_0 e^{-\varkappa \lambda^{-2} l} \quad .$$

Nimmt man aber die Partikelchen als Störungszentra an, an denen Beugungserscheinungen stattfinden, so kommt man nach STRUTT (Lord RAYLEIGH)[2] auf die Formel

$$J = J_0 e^{-\varkappa \lambda^{-4} l} \quad .$$

Versuche über diese Frage mit dem Bolometer hat ÅNGSTRÖM[3] angestellt, nachdem vorher ABNEY und FESTING[4], die bis $\lambda = 1,17\,\mu$ gekommen sind, die Theorie von Lord RAYLEIGH bestätigt hatten. ÅNGSTRÖM hat die Strahlung durch verschiedene trübe Medien bei verschiedener Wellenlänge und verschiedener Dicke der Schicht gemessen. In den folgenden Tabellen bedeutet p die durchgelassene Strahlung in Prozenten der einfallenden und k bedeutet den nach der gewöhnlichen Absorptionstheorie berechneten Absorptionskoeffizienten aus der Formel

$$p = 100\, e^{-kl} \quad .$$

1. Ruß.

λ	$l = 0,009$		$l = 0,023$		$l = 0,038$	
	p	k	p	k	p	k
0,19 μ	11,7	238,0	—	—	—	—
0,90	19,1	184,0	3,1	151,0	—	—
1,70	44,3	90,5	16,8	77,6	3,9	85,4
4,00	64,4	48,8	34,5	46,3	17,4	46,0
6,50	68,8	46,6	42,5	37,2	26,2	35,2
8,90	67,9	43,0	44,0	35,7	32,0	30,0

Für eine und dieselbe Wellenlänge ist k bei verschiedenen l konstant. Der Ruß folgt also dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz.

2. Magnesiumoxyd.

λ	$l = 0,05$		$l = 0,127$		$l = 0,264$	
	p	k	p	k	p	k
0,90 μ	3,4	67,6	—	—	—	—
1,70	6,2	55,7	3,2	27,1	1,04	17,3
4,00	52,0	13,1	31,9	9,0	9,6	8,9
6,50	41,4	4,1	64,8	3,4	41,6	3,3
8,90	81,2	4,1	75,7	2,2	62,0	1,8
13,65	80,9	4,2	71,0	2,6	61,3	1,9

Hier gilt also das gewöhnliche Absorptionsgesetz nicht.

[1] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **72**. 188. 298. 1857; **76**. 161. 1879; **88**. 543. 1883. — [2] R. J. STRUTT, Phil. Mag. **41**. 107. 274. 447. 1847. — [3] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **36**. 715. 1889. — [4] W. ABNEY u. R. FESTING, Proc. Roy. Soc. **40**. 378. 1886; Phil. Trans. **177**. 423. 1886.

Digitized by Google

3. Zinkoxyd.

λ	$l = 0,0028$		$l = 0,093$		$l = 0,43$		$l = 0,318$	
	p	k	p	k	p	k	p	k
0,59 μ	59,1	18,8	—	—	—	—	—	—
0,67	67,1	14,2	33,8	11,7	—	—	—	—
0,90	—	—	52,9	8,6	18,1	6,3	12,6	6,3
1,70	—	—	92,9	0,8	79,6	1,1	69,8	1,1
4,06	—	—	96,0	0,4	94,1	0,3	87,9	0,4
6,50	—	—	92,1	0,9	86,9	0,6	83,7	0,6
8,90	—	—	94,1	0,7	80,9	1,0	71,0	0,1

Auch hier gilt die gewöhnliche Absorption nicht. Die Versuche bestätigen aber weder die Theorie von CLAUSIUS noch die von Lord RAYLEIGH.

B. Spektrale Diathermansie und Absorption.

105. Eine vollständige Kenntnis der Absorption und Diathermansie von Substanzen wird erst erreicht durch Untersuchung derselben für alle einzelnen Wellenlängen. Bei dieser Untersuchung zeigen die Körper zum Teil scharf ausgesprochene schmale Linien oder breitere Bänder starker Absorption; an diesen Stellen, die man Stellen metallischer Absorption nennt, besitzen die Körper zugleich ein erhöhtes Reflexionsvermögen. Außerdem aber findet sich auch in allen anderen Teilen des Spektrums, außerhalb dieser Linien und Bänder, geringe Absorption, so daß die Strahlen jeder Wellenlänge durch keinen Körper hindurchgehen, ohne mehr oder minder große Absorption zu erfahren.

Bei der Untersuchung dieser spektralen Absorption hat man zwei Aufgaben von verschiedener Tragweite und verschiedener Schwierigkeit vor sich.

1. Die eine Aufgabe besteht darin, daß man nur die Lage derjenigen Stellen im Absorptionsspektrum sucht, an welcher starke Absorptionsstreifen oder Absorptionsbanden auftreten. Diese Aufgabe ist für das sichtbare und ultraviolette Spektrum sehr leicht mit Hilfe der Photographie zu lösen, da diese unmittelbar die Stellen starker Absorption als dunkle Zonen im Spektralbilde fixiert.

Dieselbe Aufgabe für das ultrarote Spektrum zu lösen, ist bedeutend schwieriger und nur bis zu einem geringen Bereich im Ultrarot bisher durch Anwendung photographischer oder ähnlicher Methoden möglich geworden.

2. Die zweite, viel umfassendere Aufgabe, welche aber zugleich die erste mit löst, besteht darin, ganz vollständig für jede Stelle des Spektrums die dort vorhandene Absorption zu ermitteln, sei es nun, daß dies eine Stelle metallischer Absorption sei oder nicht. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man die Energie der aus der Substanz heraustretenden Strahlung im Verhältnis zu der Energie der eintretenden Strahlung für jede bestimmte Stelle des ganzen Spektrums oder gewisser Spektralbezirke mißt. Zur Messung kann man sich der linearen Bolometer, Radiomikrometer oder der linearen Thermosäule bedienen. Die Messung wird um so mehr Einzelheiten geben, je geringere Breite der benutzte Indikator, also etwa der Bolometerdraht, besitzt. Diese Methode liefert für jede Stelle sofort die Absorption in exaktem und vergleichbarem Maße. Sie ist diejenige, welche im ultraroten Gebiet, namentlich bei längeren Wellen, auch überhaupt erst die Lage der Absorptionsstreifen zu ermitteln gestattet, da die photographischen und ähnlichen Methoden bei längeren Wellen (über 1—1,5 μ) versagen. Sie ist aber auch für das sichtbare und ultraviolette Spektrum anwendbar und liefert dabei bedeutend mehr als die Photographie, insofern sie eben vollständig quantitativ die Stärke der Absorption, nicht nur qualitativ den Ort der Absorption ermittelt. Da diese Methode direkt Energiemessungen

Digitized by Google

benutzt, und zwar durch Verwandlung der Strahlungsenergie in Wärmeenergie, so ist ihre Beziehung zu der photographischen Methode oder zu der rein optischen Methode im sichtbaren Spektrum folgende:

Da wo keine Energie im Spektrum vorhanden ist, kann weder das Bolometer etwas anzeigen, noch das Auge etwas sehen, noch die photographische Platte angeregt werden. Die Stellen stärkster Absorption müssen sich also nach allen drei Methoden in gleicher Weise ergeben. Wo aber Energie in gewissem Betrage vorhanden ist, wird das Bolometer (wenn es nicht für diese Stelle selektive Reflexion besitzt) die quantitativ richtigen Angaben machen. Dagegen können unter Umständen die Netzhautelemente von solchen Stellen nicht angeregt werden (was allgemein im ultraroten Gebiet der Fall ist) und es kann an diesen Stellen oder an anderen auch die photographische Platte nicht angeregt werden. Unter Umständen könnte man also nach den beiden letzten Methoden mehr oder minder große Dunkelheit, also Absorption, finden, wo die thermische Energiemessung verhältnismäßig große Diathermansie ergibt. Es könnte aber auch der Fall vorkommen, daß an einer Stelle, an der wenig thermische Energie vorhanden ist, trotzdem das Auge oder die photographische Platte verhältnismäßig stark angeregt werden. Das ist z. B. bei der photographischen Platte im Ultraviolett stets der Fall. Dann wird das Bolometer erhebliche Absorption an Stellen zeigen, wo optisch oder photograpisch nichts zu bemerken ist. Mit anderen Worten, die thermische Energieverteilung braucht nicht an allen Stellen mit der optischen oder photographischen übereinzustimmen, wird es aber an den Stellen stärkster Absorption tun. Während so die thermische Methode ein quantitativ richtiges Bild der wirklichen Energieverhältnisse auch im sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums gibt, ist sie der optischen und photographischen Methode in diesem Gebiete dadurch nachstehend, daß das Meßinstrument wegen seiner Breite nicht alle Einzelheiten des Spektrums ebenso erkennen läßt, wie die anderen Methoden.

Nahe beieinander stehende Linien, die man optisch oder photographisch noch getrennt erkennen kann, werden unter Umständen bolometrisch sich nicht trennen lassen, an Stelle eines scharfen Abfalls der Helligkeit an gewissen Stellen muß das Bolometer einen mehr oder minder allmählichen geben. Diese Mängel der bolometrischen und der ähnlichen Methoden lassen sich aber allmählich durch Verfeinerung der Meßinstrumente reduzieren und mehr oder minder beseitigen.

a) Photographische und phosphorographische Methode.

106. Von Versuchen, das ultrarote Spektrum in photographischer oder ähnlicher Art zu fixieren, liegen eine Anzahl vor.

JOHN HERSCHEL[1] schlug 1840 folgende Methode vor. Er berußte einen Papierstreifen und tränkte ihn dann mit Alkohol oder Äther. Wenn er dann auf den noch feuchten Streifen ein Sonnenspektrum entwarf, so entstanden durch die verschiedene Verdampfung helle und dunkle Streifen. So konnte er im Ultrarot Minima erkennen. Doch sind die Streifen sehr diffus.

H. RIGOLLOT[2] findet, daß ultrarote Strahlen auf einer dünnen Schicht Schwefelsilber in Salzlösung noch photoelektrische Wirkungen ausüben, so daß er im Sonnenspektrum die Minima bei 0,96 μ, 1,04 μ und 1,16 μ erkennen konnte. Die Wirkung der Strahlen beruht aber nicht auf Erwärmung.

Direkte Photographien von ultraroten Strahlen erhält man nach dem Vorgang von E. BECQUEREL[3], wenn man hinreichend lange auf eine Daguerrotypplatte,

[1] J. HERSCHEL, Phil. Mag. (3) **16**. 1840. — [2] H. RIGOLLOT, C. R. **121**. 164. 1895. — [3] E. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) **6**. 314. 1843; **22**. 249. 1843.

Digitized by Google

die vorher kurz belichtet war, das Spektrum entwirft. Auf diese Weise konnte DRAPER[1] 1843 durch Photographie die ultraroten Strahlen im Sonnenspektrum, die er mit α, β, γ bezeichnete, erhalten.

WATERHOUSE[2] imprägnierte die photographische Schicht, wie es VOGEL gelehrt hatte, mit einer blauen Farbe, setzte sie zuerst dem diffusen Lichte aus und konnte dann auf ihr, als er das Sonnenspektrum darauf warf, noch weit im Ultraroten Wirkungen erzielen. Er erhielt ultrarote Strahlen, die so weit von A im Ultraroten entfernt waren, wie die Linie C im sichtbaren Spektrum.

Diese Methode wurde dann von ABNEY[3] wesentlich vervollkommnet. Er präparierte sich eine für ultrarote Strahlen empfindliche Schicht und wandte sie dazu an, um sowohl das prismatische, wie das Beugungsspektrum der Sonne zu photographieren. Er erhielt im letzteren Spektrum von A bis zur Stelle 0,980 μ etwa 180 Streifen.

Seine photographische Schicht stellte er auf folgende Weise her. Es wurde zunächst ein normales Kollodium nach folgenden Formeln hergestellt.

Pyroxylin 16 Grain	(1,088 g)
Äther (0,725 spez. Gewicht) 4 Unzen . .	(113,6 g)
Alkohol (0,820 spez. Gewicht) 2 Unzen. .	(56,8 g)

Dies wird gemischt und nach einigen Tagen dekantiert. 320 Grain (21,75 g) reines Bromzink werden in $^1/_2$—1 Unze (14—28 g) Alkohol zusammen mit 1 Drachme (1,77 g) Salpetersäure gelöst. Davon werden 3 Unzen (85,2 g) dem Kollodium zugesetzt und es wird filtriert. 500 Grain (32,4 g) Silbernitrat werden in möglichst wenig heißem Wasser aufgelöst und 1 Unze (28,4 g) siedender Alkohol hinzugefügt. Dies wird langsam in das langsam erwärmte Kollodium eingetropft. Die weitere Herstellung der Platten ist in der Abhandlung nachzusehen.

Die Herstellung von ABNEYs Platten ist jedoch schwierig und gelang anderen nicht. Es wurden verschiedenfach Versuche gemacht, die Platte mit Alizarinblaubisulfit und mit Cyanin zu sensibilieren und man gelangte damit bis zu $\lambda = 0,840\ \mu$.[4] Die Alizarinblaubisulfit-Nigrosinplatten werden in folgender Weise nach LEHMANN hergestellt:

Alizarinblaubisulfit (1 : 500) . .	2 ccm	Destilliertes Wasser	100 ccm
Nigrosin (wasserlöslich 1 : 500) .	1 „	Silbernitrat (1 : 40)	5 Tropfen
Ammoniak (spez. Gewicht 0,91).	1 „		

In dieser Lösung werden hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten 4 bis 5 Minuten gebadet. Sie photographieren dann bis 0,92 μ und bei längerer Belichtung sogar bis 1,0 μ.

Ebenfalls bis zur Grenze $\lambda = 1,0$ gelangt man nach dem Verfahren von BÜRBANK[5], welches von LEHMANN[6] in folgender Weise angewendet wird.

1 g Cyanin wird mit 30 g Chloralhydrat und 120 ccm Wasser 30—40 Minuten lang im Dampfbade vorsichtig erhitzt, bei heftigem Schütteln. Ferner werden 8 g Chininsulfat unter Erwärmen in 60 ccm Methylalkohol gelöst. Der obigen Cyaninlösung werden 30 ccm starken Ammoniakwassers vorsichtig zugesetzt, wobei unter Gasentwickelung Chloroform frei wird und Cyanin in löslicher Form an den Wänden des Gefäßes abgeschieden wird. Man dekantiert dann die überstehende Flüssigkeit, löst das Cyanin in etwa 100 ccm Methylalkohol, fügt die Chininlösung hinzu und setzt Methylalkohol zu, bis die Mischung 250 ccm hat.

Diese Ausgangslösung wird in vollständiger Dunkelheit aufgehoben.

---

[1] J. W. DRAPER, Phil. Mag. (3) **29.** 1843. — [2] J. WATERHOUSE, Proc. Roy. Soc. **24.** 186. 1876. — [3] W. ABNEY, Phil. Mag. **7.** 313. 1879; Phil. Trans. **2.** 653. 1880; Proc. Roy. Soc. **32.** 447. 1881. — [4] G. HIGGS, Proc. Roy. Soc. **49.** 345. 1891. G. EBERHARD, Photogr. Correspondenz 1895. H. LEHMANN, Archiv f. wissensch. Photogr. **2.** 216. 1900. — [5] J. C. B. BURBANK, Phil. Mag. (5) **26.** 391. 1888. Über den dabei sich abspielenden Prozeß siehe G. MEYER, Phys. Ztschr. **2.** 6. 1900. — [6] H. LEHMANN, DRUDEs Ann. **5.** 633. 1901.

Digitized by Google

Man bereitet dann ein Bad nach folgender Zusammensetzung:

Destilliertes Wasser	100 ccm	Ammoniak (spez. Gewicht 0,91) .	1 ccm
Obige Cyaninlösung	1 ccm	Silbernitrat (1 : 40)	5 Tropfen

In dieser Lösung badet man zwei hochempfindliche Platten (6 × 9) 4 bis 5 Minuten lang unter ständiger Bewegung und trocknet sie dann. Die Platten sind im prismatischen Sonnenspektrum bis 1,2 μ, im Beugungsspektrum bis 1,0 μ empfindlich, wobei man aber für 1,0 μ schon 2 Stunden Exposition braucht. Entwickelt werden die Platten mit Eisenoxalat oder besser mit dem Glycinentwickler unter Zusatz von Bromkalium. Das Fixieren geschieht in üblicher Weise.

Mit diesen Platten sind bisher nur Emissionsspektra aufgenommen worden, sie sind aber natürlich für Absorptionsspektra ebenso brauchbar.

107. Eine ganz andere Methode der Fixierung des ultraroten Spektrums beruht auf der Eigenschaft der ultraroten Strahlen, daß sie das Phosphoreszenzlicht von phosphoreszierenden Substanzen auslöschen. Entwirft man also auf eine leuchtende, phosphoreszierende Platte das rote und ultrarote Spektrum, so werden alle Stellen, die von Strahlen getroffen werden, dunkel, während die von Fraunhoferschen Linien getroffenen Stellen hell bleiben. Man sieht daher die Linien hell auf dunklem Grunde. Diese Eigenschaft der ultraroten Strahlen ist zuerst von E. Becquerel[1] erkannt und angewendet worden. Sie wurde dann in sehr ausführlicher Weise von dessen Sohne H. Becquerel[2] benutzt, um eine Zeichnung des Sonnenspektrums und anderer Spektren herzustellen. Von dem normalen Sonnenspektrum, das er entworfen, gibt Figur 74 eine Ansicht. Draper[3] versuchte das so erzeugte phosphorographische Bild zu photographieren, ohne jedoch scharfe Linien zu erhalten. Nach dem Vorschlag von Lommel[4] gelang es dann Fomm[5], die phosphoreszierende Schicht (Balmainsche Leuchtfarbe[6]) in solcher Feinheit anzuwenden, daß er sowohl das prismatische, wie das Beugungsspektrum der Sonne photographisch aufnahm. Er konnte so bis zur Wellenlänge 0,950 μ gelangen. Absorptionsspektra sind auf diese, immerhin umständliche Weise noch nicht photographiert worden.

b) Ultrarote Absorptionsspektra.

108. Nach den angegebenen Methoden sind eine Reihe von Absorptionsspektren fixiert worden.

H. Becquerel[7] beobachtete mittels der Phosphoreszenzmethode mit Hilfe seiner hexagonalen Blende, die Absorption einer Reihe von Substanzen im Ultrarot.

Von den direkt gesehenen Spektren machte er genaue Zeichnungen. In Figur 75 ist das Sonnenspektrum mit den von Becquerel als Y, A', A'', A''' bezeichneten Banden im Ultrarot gezeichnet.

Das Absorptionsspektrum des Wassers bei 1 cm Schichtdicke ist darunter angegeben.

Wenn man die Schichtdicke des Wassers allmählich zunehmen läßt, so findet man folgendes:

Bei 1 mm Wasser verschwinden die Banden A^{IV} ($\lambda = 1{,}476$ bis $\lambda = 1{,}315$), die Absorption hört bei der Bande A''' auf, die Banden A'' und A' sind schwärzer als früher.

Bei 2 mm Wasser verbreitern sich die Banden A''' und A'.

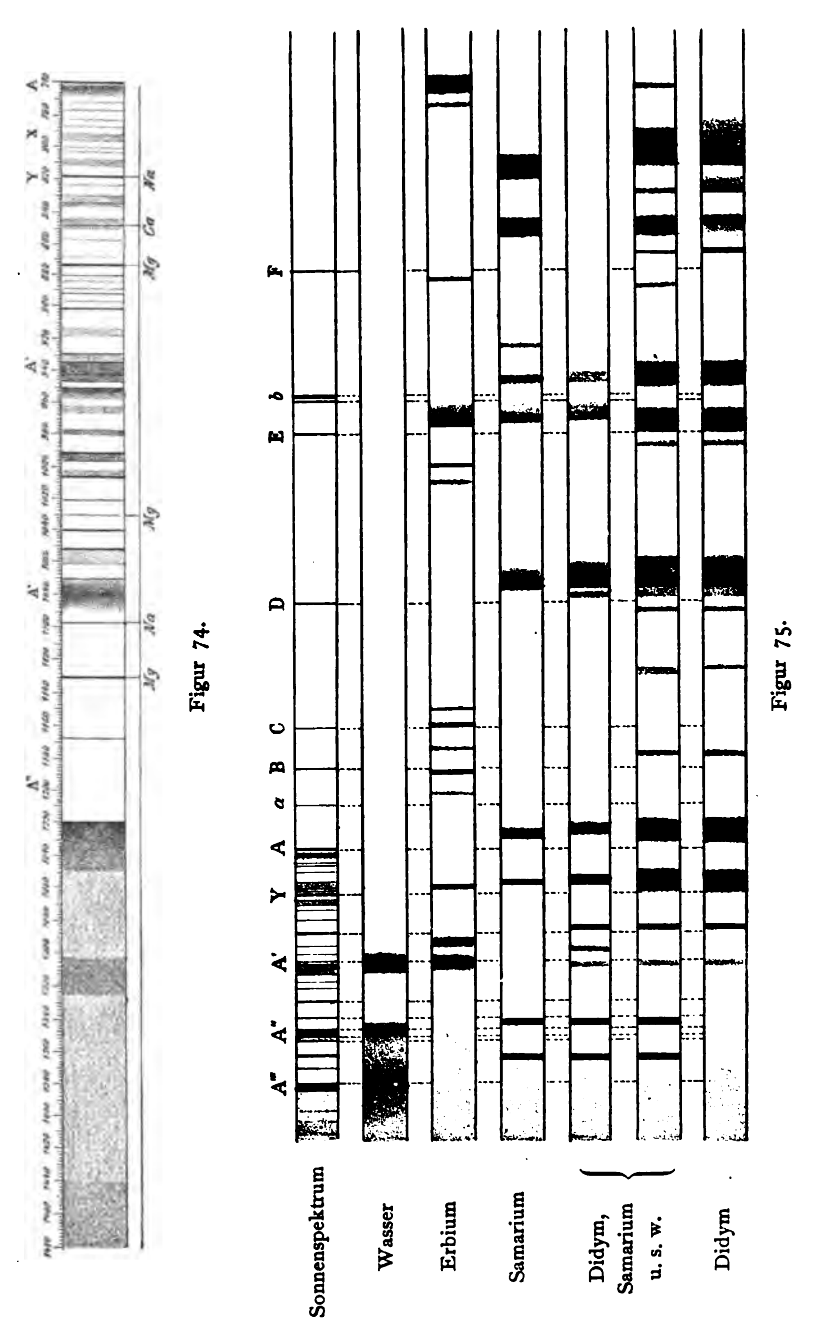
Bei 10 mm Wasser erreicht die Bande A''' beinahe die Bande A'', und A' wird sehr breit.

---

[1] E. Becquerel, C. R. **77**. 30. 1870; **83**. 249. 1876; Ann. Chim. Phys. (5) **10**. 5. 1877. — [2] H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. (5) **30**. 1. 1883. — [3] J. W. Draper, Phil. Mag. (5) **11**. 157. 1881. — [4] E. v. Lommel, Wied. Ann. **40**. 681. 1890. — [5] L. Fomm, Phosphorophotographie des Sonnenspektrums, Diss. München 1890. — [6] F. Giesel (Phys. Ztschr. **4**. 862. 1903) schlägt einen durch Radium erhellten Sidotblendeschirm vor. — [7] H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. (5) **30**. 38. 1883.

Digitized by Google

Bei 20—100 mm Wasser geht die Absorption vollständig von langen Wellen bis A'', und A' ist sehr breit.



Figur 74.

Figur 75.

Bis 500 mm Wasser ist immer noch ein kleiner, heller Zwischenraum, zwischen A' und A''.

Dasselbe findet statt, wenn man nicht das Sonnenspektrum, sondern das Spektrum von elektrischem Licht oder Kalklicht durch Wasser gehen läßt.

Für einige andere Substanzen ergaben sich folgende Spektra.

Digitized by Google

1. Ein grünes Glas absorbierte alle Strahlen von A bis $\lambda = 1{,}181$, ließ aber die Strahlen von A''' bis zum Ende des beobachteten Spektrums hindurchgehen.

2. Eine gesättigte Lösung von Nickelchlorid absorbierte von a bis $\lambda = 0{,}819$ und von $\lambda = 1{,}080$ bis zum Ende alles.

3. Eine konzentrierte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff absorbiert das sichtbare Spektrum bis A, läßt aber das ultrarote Licht ganz hindurchgehen.

4. Kupfersulfat absorbiert alles ultrarote Licht.

5. Kaliumbichromat in Lösung zeigt nur die Wasserabsorption.

6. Chlorophyllösung gibt keine Bande im Ultraroten.

Die Absorptionsspektra der seltenen Erden, die zum Teil nicht reine Körper sind, sind in Figur 75 mit dargestellt.

109. Eine photographische Darstellung einer großen Reihe von Absorptionsspektren machten Abney und Festing[1] nach der oben angegebenen Methode von Abney. Sie gelangten dabei bis zur Wellenlänge $\lambda = 1{,}2\,\mu$. Es zeigte sich, daß nur Verbindungen, welche Wasserstoff enthielten, ein scharfes Linienspektrum gaben. So gibt Chloroform ein Linienspektrum, Tetrachlorkohlenstoff aber nicht. Es gelang in vielen Fällen die Linien zu bestimmen, welche gewissen Radikalen eigentümlich sind. So hat das Radikal Äthyl Absorptionslinien bei $\lambda = 0{,}760\,\mu$ und zwischen $\lambda = 0{,}892$ und $0{,}920\,\mu$. Die Absorptionsspektra wurden untersucht von folgenden Flüssigkeiten:

I. Alkohole.

Methylalkohol	Pseudobutylalkohol
Äthylalkohol	Isobutylalkohol
Propylalkohol	Amylalkohol
Isopropylakohol	Allylalkohol.

II. Jodide.

Methyljodid	Hexyljodid
Äthyljodid	Amyljodid.
Propyljodid	

III. Bromide.

Bromäthylaldehyd	Bromparaldehyd.

IV. Äther und Ester.

Äthyläther	Acetessigester
Amyläther	Diacetylacetessigester.

V. Äthylverbindungen.

Äthylnitrat	Äthylsulfid
Äthyloxalat	Äthylnitrit.

VI. Säuren.

Ameisensäure	Isobuttersäure
Essigsäure	Valeriansäure.

VII. Andere organische Substanzen.

Glyzerin	Nitrobenzol	Äthylbenzoat
Benzol	Terpentin	Olivenöl
Phenylbromid	Phenylpropylalkohol	Allylsulfid
Benzylchlorid	Methylsalyzilat	Anethol
Anilin	Benzyläthyläther	Citraconsäure
Dimethylanilin	Dibenzylessigester	Chloroform.

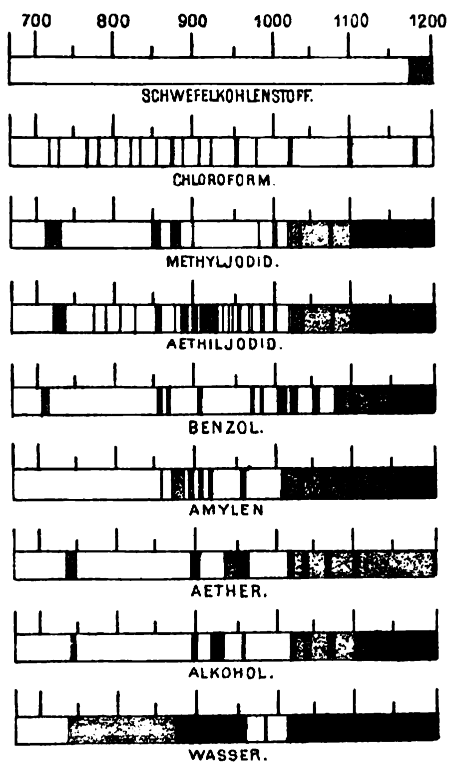
VIII. Unorganische Flüssigkeiten.

Salzsäure	Schwefelsäure
Ammoniak	Wasser.
Salpetersäure	

[1] W. Abney und R. Festing, Phil. Trans. 172. 887. 1882.

Digitized by Google

In den Abhandlungen sind zahlreiche Tafeln für die Absorptionsspektra enthalten. Figur 76 gibt die Spektra für Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Methyljodid, Äthyljodid, Benzol, Amylen, Äther, Alkohol, Wasser.



Figur 76.

c) Spektrale Absorption durch Energiemessungen.

110. Die ersten Messungen der Absorption durch die Thermosäule rühren von DESAINS und AYMONNET her.[1] Sie zerlegten durch ein Steinsalzprisma von 60° die Strahlen, die von einer Bourbouzeflamme kamen und durch eine Schicht Wasser von 1 cm Dicke gegangen waren. Sie fanden mittels der Thermosäule vier kalte Banden, in den Abständen vom äußersten Rot von

19,8′ 30,6′ 42′ 52′ .

Als sie das Sonnenlicht nach der Methode von LAMANSKY[2] zerlegten, fanden sie für dessen vier dunkle Banden die Ablenkungen

19,1′ 30,0′ 44,0′ 51,0′ ,

so daß die Banden von LAMANSKY vermutlich in der Absorption des Wasserdampfes in der Atmosphäre ihren Grund haben.

Als sie ebenso eine Schicht von 1 cm Dicke vor ihr Prisma setzten, welche Jod aufgelöst in 1. CCl_4, 2. $CHCl_3$, 3. CS_2 enthielt, bekamen sie dunkle Banden bei

CCl_4	$CHCl_3$	CS_2
1° 28′	1° 30′	
1° 34′		1° 35′
1° 55′	1° 57′	1° 56′

Eine Messung der Wellenlängen, die diesen Ablenkungen entsprachen nahmen sie nicht vor.

111. Solche Messungen der Wellenlängen bei Absorptionsbestimmungen wurden zuerst von JULIUS, dann von PASCHEN, ÅNGSTRÖM, ASCHKINASS u. a. ausgeführt. Dabei ist man in dem Bereich der Wellenlängen immer weiter gekommen und schließlich durch die Reststrahlen von Flußspat, Quarz, Steinsalz und Sylvin in Gebiete gekommen, für welche manche Körper (die elektrischen Isolatoren) schon wieder durchlässig sind, während sie kürzere Wellen vollständig absorbieren. In den folgenden Angaben bedeuten die doppelt unterstrichenen Zahlen sehr starke, die einfach unterstrichenen mäßig starke, die übrigen schwache Absorptionsbanden. *d* ist die Dicke der absorbierenden Schicht in Millimetern.

---

[1] P. DESAINS u. AYMONNET, C. R. **81.** 423. 1875; **82.** 115. 1876. — [2] S. LAMANSKY, POGG. Ann. **146.** 200. 1872.

Digitized by Google

α) Wasser.

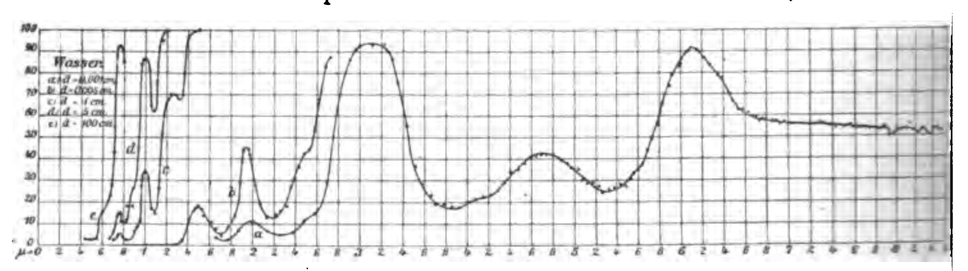
112. Die erste Untersuchung des Wassers rührt von JULIUS[1] her, der die Absorptionsspektra einer Reihe von anorganischen und organischen Substanzen spektrobolometrisch untersuchte, wobei er die Dispersionskurve von LANGLEY bis 20 μ geradlinig verlängerte, was allerdings nicht erlaubt ist. Die Flüssigkeiten wurden in Steinsalztröge gefüllt, nur Wasser in ein Flußspatgefäß, bei dem der Verfasser bis 11,5 μ keine Absorption findet. Da Flußspat bei 9 μ schon absorbiert, so sind diese Angaben über die Werte der langen Wellenlängen ungenau. Er fand bei einer Dicke der Wasserschicht $d = 0{,}17$ mm Absorption bei

$$\lambda = 1{,}42\,\mu;\ 1{,}9\,\mu;\ 3 \text{ bis über } 20\,\mu.$$

Dann hat PASCHEN[2] mehrfach das Absorptionsspektrum des Wassers untersucht und zwar in verschiedenen Schichtdicken. Nach seinen genauen Bestimmungen der Wellenlängen finden sich Absorptionsbanden bei

1. $\lambda = 5{,}624$ bis $6{,}335\,\mu$
2. $\lambda = 4{,}405$ bis $5{,}146\,\mu$
3. $\lambda = 2{,}358$ bis $3{,}769\,\mu$
4. $\lambda = 1{,}768$ bis $2{,}360\,\mu$
5. $\lambda = 1{,}436$ bis $1{,}768\,\mu$

Eine sehr ausführliche Untersuchung der Absorption des Wassers vom sichtbaren bis ins ultrarote Gebiet hat ASCHKINASS[3] mittels des Bolometers ausgeführt. Er untersuchte die Absorption von Wasser in Schichtdicken von 0,001—100 cm.



Figur 77.

Die geringste Dicke wurde zur Messung der Absorption im Bereich $\lambda = 1{,}6$ bis 8,5 μ benutzt. Es zeigen sich in diesem Bereich vier Maxima der Absorption, nämlich

1. Maximum bei 1,94 μ, nach PASCHEN 2,055 μ,
2. „ „ 3,06 μ, „ „ zwischen 2,916 u. 3,024 μ,
3. „ „ 4,70 μ, „ „ 4,741, 4,729, 4,684 μ,
4. „ „ 6,10 μ, „ „ 6,061 μ.

Der Verlauf der Absorptionskurven ist übersichtlich aus Figur 77 zu ersehen. Dieselbe enthält als Abszisse die Wellenlänge von 0—8,6 μ, als Ordinaten die absorbierten Energien in Prozenten der einfallenden und zwar

a) für eine Schichtdicke von 0,001 cm im Bereich von $\lambda = 1{,}6$ bis $8{,}6\,\mu$,
b) „ „ „ „ 0,005 „ „ „ „ $\lambda = 1{,}2$ „ $2{,}7\,\mu$,
c) „ „ „ „ 1 „ „ „ „ $\lambda = 0{,}7$ „ $1{,}2\,\mu$,
d) „ „ „ „ 5 „ „ „ „ $\lambda = 0{,}7$ „ $1{,}5\,\mu$,
e) „ „ „ „ 100 „ „ „ „ $\lambda = 0{,}45$ „ $0{,}8\,\mu$.

[1] W. H. JULIUS, Verh. d. kongl. Akad. d. Wetenschaft. Amsterdam Del. I. 1. 1892; Beibl. 17. 34. 1893. — [2] F. PASCHEN, WIED. Ann. 51. 21; 52. 216; 53. 334. 1894. — [3] E. ASCHKINASS, WIED. Ann. 55. 401. 1895. Dieselben Resultate wie ASCHKINASS erhielt auch B. DONATH, WIED. Ann. 58. 641. 1896.

Digitized by Google

ASCHKINASS hat auch den Extinktionskoeffizienten ε der Formel

$$J' = J e^{-\varepsilon d}$$

berechnet, wo J die ankommende, J' die durchgelassene Intensität, d die Schichtdicke in Zentimetern ist. Dieser Koeffizient, der bei $\lambda = 0{,}45\,\mu$ den Wert 0,0002 hat, steigt bis zu $\lambda = 0{,}8\,\mu$ auf 0,02, bis $1{,}35\,\mu$ auf 1,609, erreicht bei $1{,}5\,\mu$ ein Maximum von 38,4, bei $1{,}656\,\mu$ ein Maximum von 123,2, bei $3{,}02\,\mu$ ein Maximum von 2733, bei $4{,}70\,\mu$ ein Maximum von 545, endlich bei $6{,}09\,\mu$ ein Maximum von 2526, um allmählich auf 724 (bei $\lambda = 8{,}49\,\mu$) zu fallen.

Eine Untersuchung der Augenmedien auf ihre Absorption zeigte dem Autor, daß diese dieselbe Absorption besitzen, wie das Wasser. Sie sind daher, wenigstens für den Anfang des Ultrarots, noch so durchlässig, daß diese Wärmestrahlen in genügender Intensität auf die Netzhaut fallen. Wenn wir sie nicht sehen, so liegt das also an der spezifischen Unempfindlichkeit der Netzhautelemente, nicht an der Absorption. Dasselbe hat PETTINELLI[1] gefunden. Die durchsichtigen Medien des menschlichen Auges lassen die Wärmestrahlen eines geschwärzten Porzellantiegels, in dem Quecksilber siedet, in sehr hohem Betrage durch.

β) Lösungen.

113. Für eine Chlornatriumlösung $d = 0{,}04$ mm fand JULIUS[2] Absorptionen bei

$$\lambda = 1{,}42\,\mu;\ 1{,}9\,\mu;\ \underline{\underline{3{,}00\,\mu}};\ \underline{\underline{4{,}99\,\mu}};\ \underline{\underline{7{,}2\,\mu}};\ \underline{\underline{9 \text{ bis über } 20\,\mu}}.$$

Die ersten beiden Streifen entsprechen der Absorption des Wassers.

Chlorophyll in Alkohol, Kaliumalaun in Wasser, Natriumalaun in Wasser } vermindern nach NICHOLS[3] die Diathermansie nicht, dagegen Ammoniumeisensulfat vermindert in Lösung die Diathermansie des Wassers.

Die Absorption von Jodlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln hat DUTOIT[4] bei verschiedenen Konzentrationen des Jods untersucht und zwar spektrometrisch im Bezirk von $0{,}45\,\mu$ bis $2{,}5\,\mu$. Als Lösungsmittel wurden genommen

Alkohole: Methyl, Äthyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amylalkohol,
ferner: Amylacetat, Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, CCl_4.

Mit steigender Konzentration verschiebt sich das Maximum der Absorption zu größeren Wellenlängen.

COBLENTZ[5] hat eine ausführliche Untersuchung von Jod in festem, flüssigen und gelösten Zustand in bezug auf das Absorptionsvermögen im sichtbaren und ultraroten Spektrum durchgeführt. Für das ultrarote Gebiet diente das NICHOLsche Radiometer. Festes Jod zeigte ein Absorptionsband bei $\lambda = 7{,}4\,\mu$ und ein anderes im sichtbaren Spektrum. Das flüssige und in CS_2 gelöste Jod zeigt ähnliche, aber schwächere Absorption. Eine braune alkoholische Jodlösung absorbiert von $\lambda = 0{,}7\,\mu$ an im Ultraroten sehr wenig, eine violette Lösung in Chloroform von $\lambda = 1{,}2\,\mu$ an ebenfalls wenig.

γ) Fluoreszierende Substanzen.

114. Auf Grund der LOMMELschen Theorie der Fluoreszenz erwartete WESENDONCK[6] bei Äskulinlösungen starke Absorption im Ultrarot, in der Nähe der

[1] P. PETTINELLI, Riv. Scient. Industriale **28.** 61. 1896. — [2] W. H. JULIUS, l. c. — [3] E. F. NICHOLS, Phys. Review **1.** 1. 1892. — [4] C. DUTOIT, Bull. soc. vaud. **38.** 1. 1902; Beibl. **27.** 52. 1903. — [5] W. W. COBLENTZ, Phys. Rev. **16.** 35. 72; **17.** 51. 1903. — [6] K. WESENDONCK, WIED. Ann. **23.** 548. 1884.

Digitized by Google

A-Linie. Er untersuchte infolgedessen solche Äskulinlösungen mittels der phosphorographischen Methode, indem er ein Spektrum auf eine vorher beleuchtete, phosphoreszierende Platte warf. Der ultrarote Teil des Spektrums löschte die Phosphoreszenz aus. Es hätten also, als die Äskulinlösung dazwischen geschoben wurde, sich leuchtende Banden zeigen müssen, wenn das Äskulin diese Strahlen absorbierte. Das war aber nicht der Fall. Äskulinlösungen zeigen also keine ausgesprochenen Absorptionen in dem hier wirksamen ultraroten Gebiet, welches sich etwa bis zur Wellenlänge 1 μ erstreckt.

Donath[1] hat mit dem Bolometer quantitative Messungen über die Absorption von fluoreszierenden Substanzen ausgeführt, bis zur Wellenlänge 2,7 μ, und gefunden, daß dieselben, nämlich Uranin, Eosin, Fluoreszin, Äskulin und Chlorophyll im ultraroten Spektrum bis 2,7 μ keinerlei Absorptionsstreifen zeigen.

Eine Chlorophyllösung von 3,2 mm Dicke gab im Spektrum nicht bloß das bekannte starke Absorptionsband im Rot, sondern zeigte mittels des Bolometers auch Absorption — und zwar ebenso stark — im Orange, Gelb und Grün, bis zur Grenze $\lambda = 0{,}535$ des untersuchten Gebiets. Von dieser merkwürdigen Absorption ist optisch nichts zu erkennen. Ähnlich hat Aymonnet[2] im sichtbaren Spektrum bei Chloroform, Wasser und einigen Gläsern Maxima und Minima mit dem Bolometer gefunden, die man mit dem Auge nicht sieht. Das Auge ist dann für Helligkeitsunterschiede weniger empfindlich, als der bolometrische Meßapparat für Unterschiede in der Intensität.

δ) Steinsalz, Sylvin, Flußspat, Chlorsilber.

115. Für Steinsalz, Sylvin, Flußspat und Chlorsilber haben Rubens und Trowbridge[3] die Absorption im Bereich der Wellenlängen 8 μ bis 23,7 μ gemessen, wobei sie ein Spektrum durch sehr schmale Prismen aus Steinsalz oder Sylvin selbst entwarfen. Die Absorption in Prozenten (durchgelassene Energie, wenn die auffallende gleich 100 gesetzt wird) ist für die drei Stoffe Steinsalz, Sylvin, Flußspat auf 1 cm Dicke berechnet, während für Chlorsilber die benutzte Platte 3,08 cm dick war und eine Reduktion nicht möglich war.

Wellenlänge λ	Absorption in Prozenten			
	Steinsalz $d = 1$ cm	Sylvin $d = 1$ cm	Flußspat $d = 1$ cm	Chlorsilber $d = 3{,}08$ cm
8 μ	—	—	15,6	59,5
9	0,5	0	45,7	55,2
10	0,3	1,2	83,6	48,5
11	0,5	1,0	99,0	45
12	0,7	0,5	100,0	42,2
13	2,4	0,5	—	40,8
14	6,9	2,5	—	39,8
15	15,4	4,6	—	40,1
16	33,9	6,4	—	36,2
17	48,4	7,8	—	32,2
18	72,5	13,8	—	—
19	90,4	24,2	—	32,1
20,7	99,4	41,5	—	35,3
23,7	—	84,5	—	72,0

[1] B. Donath, Wied. Ann. **58**. 609. 1896. — [2] Aymonnet, C. R. **119**. 151. 1894. — [3] H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. **60**. 724. 1891.

Digitized by Google

ε) Andere feste Körper und anorganische Substanzen.

116. JULIUS[1] untersuchte noch die Absorption folgender Substanzen:

1. Diamant, C.

$d = 4{,}25$ mm.

$\lambda = 3{,}00\,\mu$; $3{,}98\,\mu$; $5{,}05\,\mu$; $9{,}5$ bis über $20\,\mu$.

ÅNGSTRÖM[2] fand für den Diamant eine Absorptionsbande von $\lambda = 1{,}9$ bis über $15\,\mu$ mit Maximis bei $\lambda = 2{,}62\,\mu$ und $\lambda = 4{,}12\,\mu$.

2. Phosphorchlorür, PCl_3.

$d = 0{,}25$.

$\lambda = 10{,}08\,\mu$; $12{,}4\,\mu$; $14{,}1\,\mu$; $16{,}1\,\mu$.

3. Siliciumchlorid, $SiCl_4$.

$d = 0{,}22$.

$\lambda = 6{,}1\,\mu$; $6{,}85\,\mu$; $11{,}1\,\mu$; $13{,}0\,\mu$; $14{,}85\,\mu$.

Die drei letzten Streifen sind auch bei Siliciumchloroform vorhanden.

4. Schwefelchlorür, S_2Cl_2.

$d = 0{,}23$.

$\lambda = 3{,}88\,\mu$; $6{,}45\,\mu$; $9{,}65\,\mu$; $11{,}8\,\mu$; $12{,}9\,\mu$; $14{,}05\,\mu$; $16{,}2\,\mu$.

NICHOLS[3] untersuchte die Absorptionsspektra einiger Substanzen mit der Thermosäule. Er fand, daß

Glas nahezu gleichmäßig diatherman ist bis $\lambda = 3\,\mu$,

Hartgummi wird gleich im Ultraroten diatherman, die Durchlässigkeit wächst bis $\lambda = 0{,}9$ und bleibt dann konstant bis $\lambda = 3\,\mu$,

Quarz wird immer mehr durchlässig von $\lambda = 0{,}76$ bis $\lambda = 3\,\mu$, ist undurchlässig von $\lambda = 7\,\mu$ bis $9\,\mu$,[4]

Lampenruß absorbiert für alle λ nahezu dasselbe,

Kobaltglas hat ein starkes Absorptionsband bei $\lambda = 0{,}82$ und bei $\lambda = 1{,}85\,\mu$.

Bei Quarz fand ROSENTHAL[5] nach $\lambda = 10\,\mu$ wieder etwas Durchlässigkeit bis $\lambda = 16\,\mu$. Glas absorbiert von $3{,}5\,\mu$ bis $20\,\mu$ alle auffallenden Strahlen, Glimmer wird von $\lambda = 4\,\mu$ bis $9{,}14\,\mu$ allmählich von 0 bis $100\,^0/_0$ absorbierend.

ζ) Durchlässigkeit von Substanzen gegen die Reststrahlen großer Wellenlänge.

117. Die Reststrahlen von Flußspat, Steinsalz und Sylvin, welche sehr große und genau bestimmte Wellenlängen haben, zeigen in bezug auf die Absorption, die sie in den Körpern erfahren, sehr merkwürdiges Verhalten. Viele Körper, nämlich die guten elektrischen Isolatoren, die für die Strahlen geringer Wellenlänge noch ganz undurchlässig sind, lassen diese großen Wellen in erheblichem Betrage durch, so daß sie sich gegen diese langen Wärmewellen schon mehr so verhalten, wie gegen elektrische Wellen, nicht wie gegen die kurzen Lichtwellen. RUBENS und NICHOLS[6] haben die Reststrahlen des Fluß-

[1] W. H. JULIUS, l. c. — [2] K. ÅNGSTRÖM, Phys. Revue **1.** 597. 1892. — [3] F. E. NICHOLS, l. c. — [4] S. auch Z. P. BOUMAN, Beibl. **25.** 589. 1897. — [5] H. ROSENTHAL, WIED. Ann. **68.** 792. 1899. — [6] H. RUBENS u. F. E. NICHOLS, ibid. **60.** 442. 1897.

Digitized by Google

spats ($\lambda = 23{,}7\,\mu$) und ihre Durchlässigkeit in verschiedenen Substanzen geprüft und folgende Resultate erhalten:

Substanz	Dicke in mm	durchgelassen in Proz. der auffallenden Strahlung ($\lambda = 23{,}7\,\mu$)	Substanz	Dicke in mm	durchgelassen in Proz. der auffallenden Strahlung ($\lambda = 23{,}7\,\mu$)
Flußspat . . .	4,4	0	Quarz	0,018	15,7
				2,25	0
Steinsalz . . .	1,92	11,0			
	5,85	2,1	Glimmer . . .	0,015	9,9
	14,0	0		0,032	1,3
Sylvin	3,6	34,0	Glas	0,10	0,4
	6,3	17,8	Paraffin . . .	4,4	0
	14,3	4,6			
			Ebonit . . .	2,0	0
Chlorsilber . .	0,25	77,4			
	0,45	52,8	Blattgold . . .	0,0001	0
	1,7	43,7	Blattaluminium .	0,001	0

Die große Durchlässigkeit von Chlorsilber für diese Strahlen (die schon aus den Versuchen von SCHULTZ-SELLACK oben Nr. 89 qualitativ hervorging) ist merkwürdig und man kann sie benutzen, um Apparate mit Fenstern aus Chlorsilber zu schließen. Ruß ist für diese Strahlen durchaus kein schwarzer Körper. Wasserdampf und Kohlensäure absorbieren die Flußspatstrahlen nicht merklich.

Weit interessanter, weil den elektrischen Strahlen ähnlicher, gestalten sich die Absorptionsverhältnisse gegenüber den Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin, die von RUBENS und ASCHKINASS[1] untersucht wurden. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Substanz	Dicke in mm	Durchlässigkeit in Prozenten der auffallenden Strahlung für	
		Steinsalzstrahlen ($\lambda = 51{,}2\,\mu$)	Sylvinstrahlen ($\lambda = 61{,}1\,\mu$)
Paraffin I	1,9	48	52
Paraffin II	0,5	52	63
Quarz	0,5	61	77
	5,25	8	18
Flußspat	5,6	4	6
Glimmer	0,02	53	55
Guttapercha . . .	0,1	50	56
Schwarzer Kautschuk	1,0	3	6
Wachstaffet	0,26	9	24
Fischblase	0,03	60	68
Sylvin	2,0	0	0
Steinsalz	3,0	0	0
Chlorsilber	3,0	0	0
Glas	0,12	0	0
Gips	0,8	0	0
Kalkspat	3,0	0	0
Schwefelkohlenstoff .	1	98	97
Benzol	1	85	83
Petroleum	1	66	82
Toluol	1	28	48
Xylol	1	16	17
Olivenöl	1	0	20
Wasser	1	0	0
Alkohol	1	0	0
Äther	1	0	0

[1] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, WIED. Ann. **65**. 248. 1898.

Digitized by Google

η) Kristalle.

118. Die Durchlässigkeit der Kristalle ist für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl im allgemeinen verschieden. Die Kristalle zeigen daher im allgemeinen Pleochroismus, obwohl diese Eigenschaft selten so stark ausgeprägt ist, wie in den bekannten Beispielen der speziell sogen. dichroitischen bezw. pleochroitischen Kristalle. Die verschiedene Durchlässigkeit läßt sich sowohl im sichtbaren wie im ultraroten Gebiet durch Energiemessungen viel schärfer und genauer feststellen, als im sichtbaren Gebiet allein durch photometrische Messungen, und man kann so mittels des Bolometers oder der anderen Meßapparate für Wärmestrahlung noch Differenzen in der Durchlässigkeit ermitteln, die auf anderem Wege nicht meßbar sind.

Die erste ausführliche Untersuchung darüber, und zwar mit spektraler Zerlegung, rührt von MERRITT[1] her, welcher durch ein Flußspatprisma bis zur Wellenlänge 5,25 μ kam. Er untersuchte Kalkspat, Quarz und Turmalin und fand hauptsächlich bei Kalkspat und Turmalin, daß die Durchlässigkeit für die beiden Strahlen, als Funktion der Wellenlänge dargestellt, ganz verschieden ist. Beim Quarz sind die Differenzen geringer. Absorptionsstreifen ergaben sich in

Kalkspat		Quarz	
ordentlicher Strahl	außerordentlicher Strahl	ordentlicher Strahl	außerordentlicher Strahl
bei $\lambda = 2{,}44\ \mu$		bei $\lambda = 2{,}90\ \mu$	bei $\lambda = 2{,}82\ \mu$
2,74			
3,4	bei $\lambda = 3{,}28\ \mu$	bei $\lambda = 4{,}75\ \mu$ ist die Absorption vollständig.	
4,0	3,75		
4,6	4,66		

Beim Turmalin schneiden sie die beiden Durchlässigkeitskurven bei $\lambda = 2{,}30$ und $\lambda = 3{,}48\ \mu$. Der Verlauf der Extinktionskurve ist aus den Messungen nicht mit großer Schärfe zu entnehmen, da der Bolometerdraht eine zu große Breite hatte. (Die Durchlässigkeitskurve für Quarz wurde nachher von NICHOLS[2] für unpolarisiertes Licht untersucht und ergab im Gebiet von $\lambda = 4{,}2$ bis $8{,}05\ \mu$ noch fünf Maxima und vier Minima, während MERRITT bei $\lambda = 4{,}75\ \mu$ nichts mehr beobachten konnte. Bei NICHOLS hörte die Durchlässigkeit erst bei $\lambda = 7\ \mu$ auf. Die Dicke der von NICHOLS benutzten Quarzplatte war aber nur 18 μ, während MERRITT Platten von über 3000 μ benutzte.)

Die Beobachtungen über Pleochroismus wurden von KÖNIGSBERGER[3] auf eine große Reihe weiterer Kristalle ausgedehnt, nämlich Baryt, Cölestin, Kalkspat, Arragonit, Cerrusit, Quarz, Rauchquarz, Amethyst, Muskovitglimmer, Biotitglimmer, Beryll. Der Pleochroismus war außer bei Kalkspat, Baryt und Beryll gering. Bei den drei Quarzarten, reinem Quarz, Rauchquarz und Amethyst zeigte sich ein Unterschied, insofern der Pleochroismus beim reinen Quarz im Ultrarot sehr gering war, während er beim Rauchquarz und Amethyst sehr deutlich war.

Im allgemeinen ergab sich, daß die Absorptionsmaxima für die beiden Strahlen nicht an derselben Stelle liegen, sondern etwas verschoben sind und daß aus dieser Verschiebung der Absorptionsmaxima auch die verschiedene Durchlässigkeit an anderen Stellen sich ableitet.

Da nach den obigen Beobachtungen von MERRITT im Kalkspat der ordentliche Strahl zwischen $\lambda = 2$ und $\lambda = 2{,}8\ \mu$ sehr viel stärkere Absorption besitzt,

[1] E. MERRITT, WIED. Ann. **55**. 49. 1895. — [2] E. F. NICHOLS, ibid. **60**. 401. 1897. — [3] J. KÖNIGSBERGER, ibid. **61**. 687. 1897.

Digitized by Google

als der außerordentliche, so kann man hier experimentell die Frage nach der Abhängigkeit der Absorption von der Schwingungsrichtung (⊥ Polarisationsebene) ermitteln, für welche verschiedene Theorien verschiedene Werte geben. Nach einigen variiert ε, der Absorptionskoeffizient, wie der Radiusvektor eines Ellipsoids (MALLARD), nach anderen ε/n^3, wo n der Brechungsexponent ist (VOIGT und CARVALLO). STEWART[1] hat dies getan, indem er ein Spektrobolometer mit Flußspatprismen und Silberspiegeln benutzte. Die Absorption des ordentlichen Strahles erwies sich in diesem Wellenlängenbereich konstant, der außerordentliche ergab für $\lambda = 2{,}28$, $2{,}38$ und $2{,}49\,\mu$ einen Verlauf nach MALLARD, während die VOIGTsche Formel bis zu 10% falsche Werte gibt.

ϑ) Organische Flüssigkeiten.

119. Eine große Anzahl organischer Flüssigkeiten hat JULIUS[2] durchstudiert.

1. Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$.

$d = 0{,}24$ mm.

Wellenlänge der Absorptionsmaxima.

$\lambda = 3{,}45\,\mu$; $5{,}15\,\mu$; $6{,}81\,\mu$; $8{,}1$ bis über $20\,\mu$.

2. Isobutylalkohol, C_4H_9OH.

$d = 0{,}23$.

$\lambda = 3{,}45\,\mu$; $5{,}15\,\mu$; $6{,}8\,(?)\,\mu$; $8{,}1$ bis über $20\,\mu$.

3. Normalbutylalkohol, C_4H_9OH.

$d = 0{,}23$.

$\lambda = 3{,}45\,\mu$; $6{,}45\,\mu$; $8{,}1$ bis über $20\,\mu$.

4. Propylalkohol, C_3H_7OH.

$d = 0{,}24$.

$\lambda = 8{,}45\,\mu$; $6{,}85\,\mu$; $8{,}0$ bis über $20\,\mu$.

5. Äthylalkohol, C_2H_5OH.

$d = 0{,}20$.

$\lambda = 0{,}9\,(?)\,\mu$; $3{,}45\,\mu$; $5{,}58\,\mu$; $6{,}8\,\mu$; $8{,}0$ bis über $20\,\mu$.

NICHOLS[3] findet, daß dieser Alkohol von $\lambda = 0{,}476$ bis $\lambda = 0{,}941\,\mu$ diatherman ist, dann nimmt die Diathermansie ab und bei $\lambda = 1{,}4\,\mu$ ist starke Absorption vorhanden.

6. Methylalkohol, CH_3OH.

$d = 0{,}25$.

$\lambda = 3{,}45\,\mu$; $5{,}15\,\mu$; $7{,}0$ bis über $20\,\mu$.

---

[1] O. M. STEWART, Phys. Rev. **4**. 433. 1897; Beibl. **22**. 905. 1898. — [2] W. H. JULIUS, l. c. — [3] E. F. NICHOLS, l. c.

Digitized by Google

7. Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$.

$d = 0{,}23$.

$\lambda = 0{,}9\,\mu$; $1{,}3\,\mu$; $2{,}2\,\mu$; $3{,}45\,\mu$; $5{,}58\,\mu$; $6{,}42\,\mu$; $8{,}5\,\mu$; $9{,}4\,\mu$; $10{,}25\,\mu$; 11,5 bis über $20\,\mu$.

8. Äthylsulfhydrat, C_2H_5SH.

$d = 0{,}25$.

$\lambda = 2{,}2\,\mu$; $3{,}45\,\mu$; $3{,}88\,\mu$; $5{,}58\,\mu$; $6{,}45\,\mu$; $8{,}6\,\mu$; $10{,}4\,\mu$; $13{,}7\,\mu$; $16{,}5\,\mu$.

9. Dipropyl, $(C_3H_7)_2$.

$d = 0{,}20$.

$\lambda = 2{,}22\,\mu$; $3{,}45\,\mu$; 5,15(?)μ; $6{,}42\,\mu$; $8{,}55\,\mu$; $9{,}3\,\mu$; $10{,}6\,\mu$; $12{,}3\,\mu$; $14{,}8\,\mu$; $16{,}3\,\mu$.

10. Benzol, C_6H_6.

$d = 0{,}21$.

$\lambda = 2{,}2\,\mu$; $3{,}21\,\mu$; $4{,}30\,\mu$; $6{,}0\,\mu$; $8{,}05\,\mu$; $8{,}98\,\mu$; $9{,}9\,\mu$; $11{,}2\,\mu$; $11{,}9\,\mu$.

11. Chloroform, $CHCl_3$.

$d = 0{,}20$.

$\lambda = 3{,}30\,\mu$; $7{,}90\,\mu$; $8{,}65\,\mu$; $11{,}13\,\mu$; $14{,}6\,\mu$.

12. Chlorkohlenstoff, CCl_4.

$d = 0{,}20$.

$\lambda = 7{,}60\,\mu$; $11{,}10\,\mu$; $16{,}3\,\mu$.

13. Bromoform, $CHBr_3$.

$d = 0{,}21$.

$\lambda = 3{,}22\,\mu$; $4{,}46\,\mu$; $6{,}42\,\mu$; $8{,}6\,\mu$; $10{,}5\,\mu$; $12{,}7\,\mu$; $14{,}1\,\mu$.

14. Siliciumchloroform, $SiHCl_3$.

$d = 0{,}22$.

$\lambda = 3{,}30\,\mu$(?); $6{,}0\,\mu$; $11{,}1\,\mu$; $13{,}0\,\mu$; $14{,}9\,\mu$.

15. Schwefelkohlenstoff, CS_2.

$d = 0{,}22$.

$\lambda = 4{,}65\,\mu$; $8{,}05\,\mu$.

Die Absorption von flüssigem Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff (und von Diamant, s. o. Nr. 116) hat ÅNGSTRÖM[1] bolometrisch gemessen. Danach ist die Absorption, wenn man zusammengehörige Banden in eckige Klammern einschließt, durch folgende Zahlen gegeben.

[1] K. ÅNGSTRÖM, Phys. Rev. 1. 597. 1892.

Digitized by Google

Äther.

[$\lambda = 1{,}59\,\mu$; $\lambda = 3{,}45\,\mu$; $\lambda = 5{,}53$ bis $5{,}92\,\mu$; $\lambda = 9{,}89$ bis über $16\,\mu$].

Benzol.

[$\lambda = 1{,}98$ bis $\lambda = 4{,}12\,\mu$] [$\lambda = 5{,}02$ bis $\lambda = 11{,}67\,\mu$].

Schwefelkohlenstoff.

[$\lambda = 3{,}5$ bis $5{,}73\,\mu$] [$\lambda = 6{,}6$ bis $10{,}0\,\mu$].

Eine Reihe von ätherischen und fetten Ölen, sowie auch Petroleum hat DONATH[1] bolometrisch bis zu $\lambda = 2{,}7\,\mu$ untersucht, nämlich Terpentinöl, Wachholderöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Sassafrasöl, Olivenöl, Petroleum. Alle diese Stoffe, mit sehr verschiedenem Sauerstoffgehalt, zeigten die gleiche Absorptionskurve, nämlich zwei Maxima der Absorption an denselben Stellen, welche durch einen Streifen geringerer Absorption verbunden waren. Bis $\lambda = 1{,}55\,\mu$ ist keine Absorption zu merken, dort beginnt das erste Band, welches bei $\lambda = 1{,}69\,\mu$ sein Maximum hat und nach beiden Seiten gleichmäßig abfällt. Das zweite Band ist breiter, hat bei $2{,}2\,\mu$ ein Maximum und nimmt bis $2{,}7\,\mu$ nur wenig an Stärke ab.

RANSOHOFF[2] untersuchte auch mit dem Bolometer die Absorptionsspektra einiger einfacher Kohlenstoffverbindungen bis zu $8\,\mu$. Bis $2{,}6\,\mu$ diente ein Flintglasprisma, bis $8\,\mu$ ein Steinsalzprisma. Die untersuchten Flüssigkeiten waren

a) Alkohole.

1. Methylalkohol, 2. Äthylalkohol, 3. Propylalkohol.

b) Glykole.

4. Methylenglykol, 5. Propylenglykol, 6. Glyzerin.

Die erhaltenen Resultate sind folgende

I. Bei einer Schichtdicke von 1 cm.

Alle Substanzen zeigen ein scharfes Maximum der Absorption bei $\lambda = 1{,}200$ (zwischen $\lambda = 1{,}198$ und $\lambda = 1{,}205$) und ein Minimum bei $\lambda = 1{,}315\,\mu$.

Durch Zunahme der *C*-Atome wird die Absorption etwas verringert, durch Zunahme von Hydroxylgruppen vergrößert.

II. Bei einer Schichtdicke von 0,1 cm finden sich bei allen Substanzen

Absorptionsmaxima bei $\lambda = 1{,}205\,\mu$; $1{,}59\,\mu$; $1{,}72\,\mu$; $2{,}07\,\mu$; $2{,}26\,\mu$; $2{,}47\,\mu$;

Absorptionsminima bei $\lambda = 1{,}310\,\mu$; $1{,}66\,\mu$; $1{,}87\,\mu$; $2{,}16\,\mu$; $2{,}37\,\mu$.

Glyzerin zeigt außer den obigen Maxima noch zwei bei

$$\lambda = 1{,}50\,\mu \quad \text{und} \quad \lambda = 1{,}93\,\mu\ .$$

Auch hier haben die mehrwertigen Alkohole stärkere Absorption, beim Aufsteigen in der homologen Reihe vermindert sich dagegen die Absorption.

III. Bei allen Substanzen ist weiter ein scharfes Absorptionsmaximum vorhanden zwischen

$$\lambda = 3\,\mu \quad \text{und} \quad \lambda = 3{,}5\,\mu\ .$$

Es besteht bei allen aus zwei scharf voneinander getrennten Erhebungen. Auch hier nimmt die Absorption beim Aufsteigen in der homologen Reihe ab. Bei diesem Maximum absorbiert Methylalkohol 65,5 %, Äthylalkohol 48 %, Propylalkohol 41,5 %.

---

[1] B. DONATH, WIED. Ann. **58.** 609. 1896. — [2] M. RANSOHOFF, Diss. Berlin 1896. 32 Seiten; Beibl. **21.** 737. 1897.

Digitized by Google

Das Maximum bei 3,00 bis 3,03 μ findet sich auch beim Wasser nach ASCHKINASS und scheint dem Hydroxyl zuzugehören. Im weiteren Verlauf der Wellenlängen verhalten sich die verschiedenen Körper nicht mehr so gleich. Äthylalkohol zeigt noch einen schmalen Absorptionsstreifen bei $\lambda = 4,9\ \mu$, Äthylalkohol bei $\lambda = 5,2\ \mu$. Von 5 μ ab tritt bei allen Körpern vollständige Absorption ein.

Die Diathermanität einer Reihe von Substanzen wurde weiter spektrobolometrisch von IKLÉ[1] untersucht, hauptsächlich um Beziehungen zur Konstitution zu ermitteln. Untersucht wurden folgende Gruppen:

a) Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,
b) Methyljodid, Methylenjodid,
c) Äthylalkohol, Äthylbromid, Äthyljodid,
d) Äthyläther, Isobutylalkohol,
e) Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid,
f) Bromoform, Schwefelkohlenstoff.

Die allgemeineren Resultate sind folgende:

I. Wird in einer organischen Substanz H durch HO oder Halogen ersetzt, so wird die Absorption geringer.

II. Isomere Substanzen (*d*, *e*) zeigen keine Beziehungen.

III. Alle untersuchten Körper zeigen ein Maximum der Absorption bei $\lambda = 3,435\ \mu$ bis $3,240\ \mu$, das auch JULIUS bei seinen Messungen von Kohlenwasserstoffen gefunden hat. Bei CS_2 fand JULIUS dieses Maximum nicht. Ein weiteres Maximum der Absorption fand der Verfasser für die meisten Stoffe bei $\lambda = 5\ \mu$ bis $5,2\ \mu$.

Die Chloride haben ein Maximum der Absorption bei $\lambda = 4,025\ \mu$ bis $4,220\ \mu$ und zum Teil bei $\lambda = 2,450\ \mu$. Die Bromide zeigen ähnliche Absorption, die Jodide zeigen Maxima bei $\lambda = 4,615\ \mu$ und $\lambda = 2,450\ \mu$.

Chloroform und Bromoform zeigen Maxima bei $\lambda = 5,600\ \mu$ und $\lambda = 8,055\ \mu$.

COBLENTZ[2] untersuchte ebenfalls 38 organische Körper, fand, wie JULIUS, daß alle Stoffe, die die Methylgruppe enthalten, ein Band bei $\lambda = 3,5\ \mu$ besitzen, bestätigte überhaupt wesentlich die Untersuchungen von JULIUS. Eine merkwürdige Tatsache ist, daß Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chloroform dasselbe Absorptionsband bei $\lambda = 12,25\ \mu$ besitzen.

ι) Metalle und Metalloxyde und -sulfide.

120. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[3] bestimmten das Absorptionsvermögen einiger Körper dadurch, daß sie ein Thermometer mit der zu untersuchenden Substanz bedeckten, dann der Strahlung der Wärmequelle aussetzten, wodurch das Quecksilber sich einem bestimmten Endstande näherte, und daß sie durch besondere Versuche die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in der Nähe dieser Endtemperatur bestimmten. Daraus läßt sich ein relatives Maß für die Absorption finden. Sie erhielten so folgende Resultate für das Absorptionsvermögen (Ruß = 100).

Wärmequelle / Namen der Körper	Sonnenwärme	Lampe
Ruß	100	100
Bleiweiß	19	21
Blattgold	13	4
Blattsilber	7,5	—
Platinmohr	—	100
Zinnober	—	28,5
Silber als Pulver	—	21

[1] M. IKLÉ, Diss. Berlin 1903; Phys. Ztschr. **5**. 271. 1904. — [2] W. COBLENTZ, Phys. Rev. **16**. 385. 1903. — [3] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) **30**. 431. 1856.

Digitized by Google

Die Absorption der Metalle läßt sich so nicht direkt bestimmen. Wenn man aber voraussetzen kann, daß die Metalle die Wärme nicht diffus, sondern nur regelmäßig reflektieren und wenn man den Bruchteil der auffallenden Wärme, der regelmäßig reflektiert wird, gemessen hat, so kann man daraus das Absorptionsvermögen der Metalle finden. Bezeichnet J die Intensität der auffallenden Wärme, r die reflektierte, a die absorbierte Intensität, so muß

$$r + a = J$$

oder die Absorption A in Prozenten

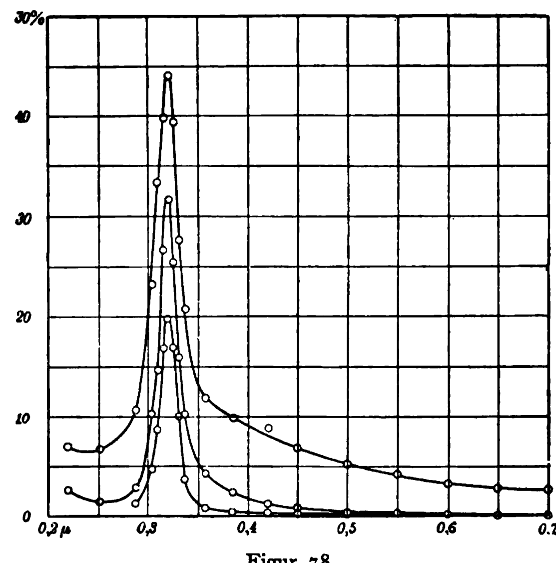
$$A = 100\frac{a}{J} = 100\left(1 - \frac{r}{J}\right)$$

sein. Aus ihren Versuchen über das Reflexionsvermögen der Metalle[1] fanden sie so folgende Werte für das

Absorptionsvermögen
polierter Metalle für Wärme von verschiedenen Quellen.

Metall	Sonnenwärme	Moderateur-lampe	Locatelli-lampe	ClNa-Wein-geistlampe	Kupferstab von 400°
Stahl	42	34	17,5	12	—
Spiegelmetall	34	30	14,5	—	—
Platin	39	30	17	14	10,5
Zink	—	32	19	—	—
Zinn	—	32	15	—	—
Messing	—	16	7	6	5,5
Gold	13	—	4,5	—	4,5
Plattiertes Silber, sehr glänzend	9	3,5	2,5	—	—

121. Die Absorption in dünnen Metallschichten ist von HAGEN und RUBENS[2] im Bereich des ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Spektrums bis

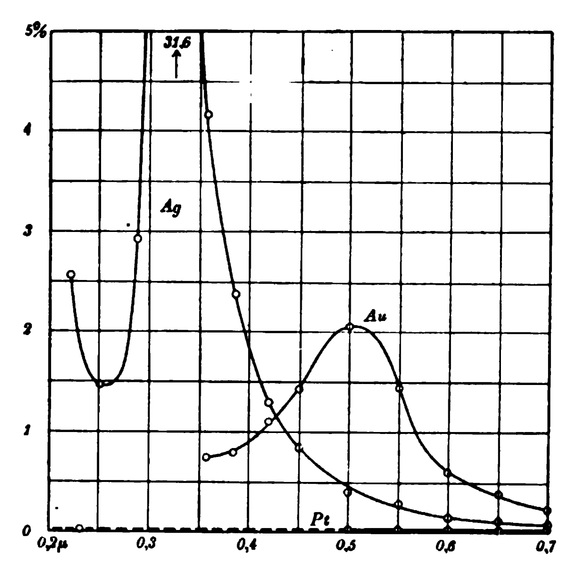


Figur 78.

[1] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. (3) 30. 276. 1888; POGG. Ann. Erg.-Bd. 3. 429. 1850. — [2] E. HAGEN u. H. RUBENS, DRUDES Ann. 8. 432. 1902.

Digitized by Google

$\lambda = 2{,}5\ \mu$ untersucht worden und zwar durch direkte Messung der durch die Schichten hindurchgehenden Energie. Die Messungen beziehen sich auf Schichten aus Silber, Gold und Platin, von denen das erste chemisch niedergeschlagen, die beiden anderen durch Zerstäubung erhalten waren. Die Schichtdicken betrugen zwischen $0{,}02\ \mu$ und $0{,}1\ \mu$. Unter der Durchlässigkeit p ist, wie immer, das Verhältnis der durchgegangenen i zur auffallenden Energie J verstanden. Indes



Figur 79.

muß man hier beachten, daß ein erheblicher Teil der auffallenden Strahlung durch Reflexion am Eindringen verhindert wird. Die Figur 78 gibt für drei Silberschichten von 48,6, 79 und 100,4 $\mu\mu$ Dicke die Abhängigkeit des p von der Wellenlänge. Das Maximum der Durchlässigkeit (bei $\lambda = 0{,}321$) entspricht genau dem Minimum der Reflexion. Figur 79 gibt die Kurve für die drei Metalle Silber, Gold und Platin bei gleicher Schichtdicke 78—80 mm. Man sieht, wie Platin im ganzen Bereich der Wellenlängen fast die gleiche, äußerst geringe Durchlässigkeit hat. Aus den Beobachtungen berechneten die Verfasser noch zwei Konstanten. Bezeichnet man nämlich die

auffallende Energie mit J_0
eindringende „ „ J
durchgelassene „ „ i

und die Dicke der Schicht mit d, so ist

$$\frac{i}{J} = 10^{-ad} \quad ,$$

also

$$a = \frac{1}{d} \log^{10} \frac{J}{i} \quad .$$

Die Größe a nennen sie die Absorptionskonstante.

Setzt man dagegen

$$\frac{i}{J} = e^{-\frac{4\pi g}{\lambda}} \quad ,$$

Digitized by Google

also

$$g = \frac{\lambda}{4\pi} \log \text{nat} \frac{J}{i} = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{a}{\mathfrak{M}} (\mathfrak{M} = \text{Modul der nat. Log}) \quad ,$$

so nennen sie g nach gewöhnlichem Sprachgebrauch, den Extinktionskoeffizienten.

Ist R das Reflexionsvermögen der Substanz, so ist

$$J_0(1 - R) = J ,$$

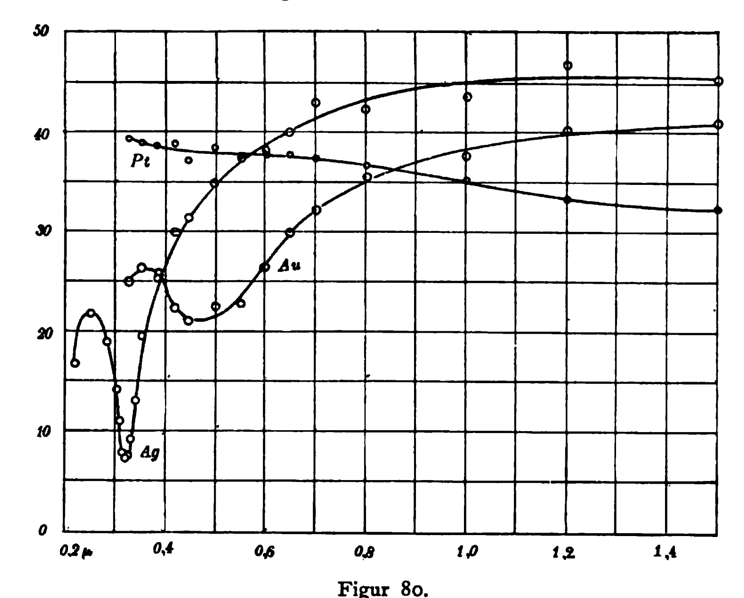
also, da

$$p = \frac{i}{J_0} = \frac{i(1 - R)}{J}$$

ist,

$$\log p = - a d + \log(1 - R) \quad .$$

Die Werte der Absorptionskonstante a ergaben sich für die drei Metalle so, wie sie in beistehender Figur 80 verzeichnet sind. Für Silber hat a ein



Figur 80.

Minimum bei $\lambda = 0{,}321$, bei Gold ein schwaches Minimum bei $0{,}45\,\mu$, dann verlaufen die Kurven für beide Metalle zuerst stark, dann langsam ansteigend, nahezu parallel. Bei $\lambda = 1{,}5\,\mu$ ist für Silber $a = 45{,}2\,\mu$, für Gold 41,0. Bei Platin nimmt a langsam mit steigender Wellenlänge von $39{,}2\,\mu$ (bei $\lambda = 0{,}326\,\mu$) bis 28,4 (bei $\lambda = 2{,}5\,\mu$) ab. Die Dimension von a ist eine reziproke Länge, die Längen sind hierbei in μ gemessen.

Für eine Reihe von Metalloxyden und Metallsulfiden hat KÖNIGSBERGER[1] die Absorption gemessen, zwar nicht direkt für bestimmte Wellenlängen, aber indirekt indem er durch Quarzplatten und Flußspatplatten bestimmte Wellenlängenbezirke abgrenzte. Die untersuchten Substanzen zeigten meist viel größere Absorption, als sie bloß aus der Leitungsfähigkeit folgen würde. Sie zeigen bis etwa $\lambda = 1{,}5\,\mu$ selektive, starke Absorption.

Die Größe i/J_0 wird als Durchlässigkeit bezeichnet. Das Reflexionsvermögen R ist ebenfalls bestimmt. Es ergeben sich folgende Werte

[1] J. KÖNIGSBERGER, Phys. Ztschr. 4. 495. 1904.

Digitized by Google

	Durchlässigkeit				
	$\lambda = 0,5-4,0\,\mu$	$1,6-4,0\,\mu$	$4,0-40\,\mu$	$15-40\,\mu$	gesamt
Antimonglanz I . . .	0,280	0,256	0,224	0,137	0,253
Antimonglanz II . . .	0,287	0,330	0,293.	0,194	0,304
Markasit FeS_2 I . . .	—	0,025	0,025	0,024	0,025
Markasit FeS_2 II . .	—	0,006	0,006	0,005	0,006
Molybdänglanz MoSe I .	0,305	0,395	0,421	0,393	0,380
Molybdänglanz MoSe II	0,035	0,128	0,139	0,169	0,104
Manganit MnOH . .	0,160	0,176	0,062	0,009	0,102
Eisenglanz Fe_2O_3 . .	0,101	0,120	0,184	0,027	0,143

	Reflexionsvermögen				
	$\lambda = 0,5-4,0\,\mu$	$1,6-4,0\,\mu$	$4,0-40\,\mu$	$15-40\,\mu$	gesamt
Antimonglanz I . . . / Antimonglanz II . . .	0,476	0,439	0,479	0,573	0,466
Markasit FeS_2 I . . . / Markasit FeS_2 II . .	—	0,31	0,31	0,23	0,31
Molybdänglanz MoSe I . / Molybdänglanz MoSe II	0,320	0,360	0,295	0,337	0,342
Manganit MnOH . .			0,25		
Eisenglanz Fe_2O_3 . .			0,20		

Je besser die Leitfähigkeit ist, um so mehr nähert sich auch bei diesen Substanzen das Verhalten bei langen Wellen dem der Metalle.

κ) Gase und Dämpfe.

122. Eine Reihe von Gasen und Dämpfen und deren Flüssigkeiten hat ÅNGSTRÖM[1] auf ihr Absorptionsspektrum untersucht, ebenfalls spektrobolometrisch, wobei er die Wellenlängen aus der LANGLEYschen Dispersionskurve für Steinsalz entnahm. Folgendes sind die Resultate, wobei wieder die sehr starken Absorptionen doppelt, die mäßig starken einfach, die schwachen gar nicht unterstrichen sind. Zusammengehörige Banden sind in eckige Klammern eingeschlossen.

1. Äthylengas, C_2H_4.

[$\lambda = 1,87\,\mu$; $2,78\,\mu$; $4,32\,\mu$; $9,21\,\mu$; $11,18\,\mu$]; $13,45$ bis über $16\,\mu$.

2. Methan.

[$\lambda = 1,28$ bis $\lambda = 3,92\,\mu$]; [$\lambda = 8,4$ bis $\lambda = 13,24\,\mu$].

3. Kohlensäure.

$\lambda = 2,60\,\mu$; $\lambda = 4,32\,\mu$.

4. Kohlenoxyd.

$\lambda = 2,48\,\mu$; $\lambda = 4,52\,\mu$.

5. Ätherdampf.

[$\lambda = 1,59\,\mu$; $\lambda = 3,45\,\mu$; $\lambda = 5,53$ bis $5,92\,\mu$; $\lambda = 9,89$ bis über $16\,\mu$].

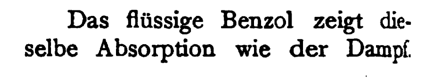
[1] K. ÅNGSTRÖM, Öfvers k. Vetensk. Ak. Förhandl. **46.** 549. 1889; **47.** 331. 189 Physik. Revue **1.** 597. 1892.

Digitized by Google

Der flüssige Äther zeigt dieselbe Absorption wie der Dampf, nur etwas gegen kürzere Wellen verschoben.

6. Benzoldampf.

[$\lambda = 1{,}98$ bis $\lambda = 4{,}12\,\mu$]; [$\lambda = 5{,}02$ bis $\lambda = 11{,}67\,\mu$].



Das flüssige Benzol zeigt dieselbe Absorption wie der Dampf.

7. Schwefelkohlenstoffdampf.

[$\lambda = 3{,}01$ bis $\lambda = 5{,}73\,\mu$];

[$\lambda = 6{,}72$ bis $\lambda = 11{,}28\,\mu$].

Der flüssige Schwefelkohlenstoff hat die Absorptionsbanden

[$\lambda = 3{,}5$ bis $\lambda = 5{,}73\,\mu$];

[$\lambda = 6{,}6$ bis $\lambda = 10\,\mu$].

Die Absorptionskurven dieser Substanzen sind in Figur 81 dargestellt, wo die Skalen die Wellenlängen in μ bedeuten. Ebenso fanden Ångström und Palmaer[1] folgende Resultate bei Chlor und Chlorwasserstoff.

8. Chlorgas

(Druck 768 mm, Temp. 15°).

$\lambda = 3{,}67$ bis $5{,}07\,\mu$ mit Maximum der Absorption bei $\lambda = 4{,}28\,\mu$.

9. Chlorwasserstoff

(Druck 770 mm, Temp. 14°).

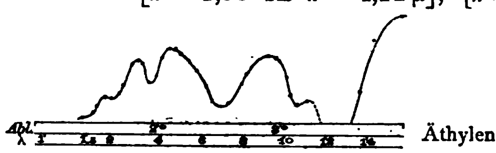
$\lambda = 2{,}83$ bis $3{,}89\,\mu$ mit Maximum bei $\lambda = 3{,}41\,\mu$.

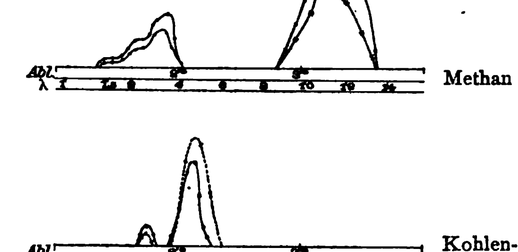
Neuerdings hat Ångström[2] auch die Absorption des Ozons untersucht und zwar mit seinen Spektrobolographen.

10. Ozon.

$\lambda = 4{,}8\,\mu$; $\lambda = 5{,}8\,\mu$; $\lambda = 6{,}7\,\mu$ (?)

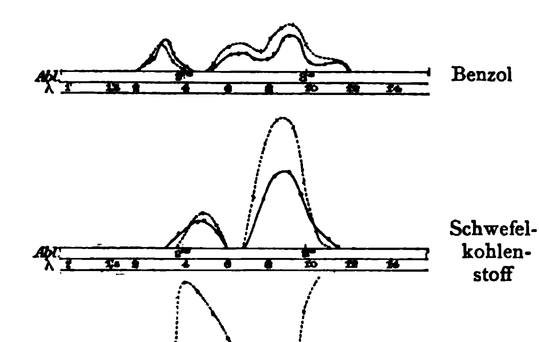
[9,1 bis 10,0 μ; Maxim. 9,3 bis 9,7 μ].





Kohlenoxyd

Äther



Diamant

Figur 81.

Ångström[3] macht auch auf die Bedeutung dieser Ozonabsorption für meteorologische Vorgänge aufmerksam.

---

[1] K. Ångström u. W. Palmaer, Öfvers k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1893. p. 389; Beibl. 18. 87. 1894. — [2] K. Ångström, Archiv för Matematik, Astronomie och Fysik 1. 347. 1904. — [3] K. Ångström, ibid. 1. 395. 1904.

Digitized by Google

λ) Wasserdampf und Kohlensäure.

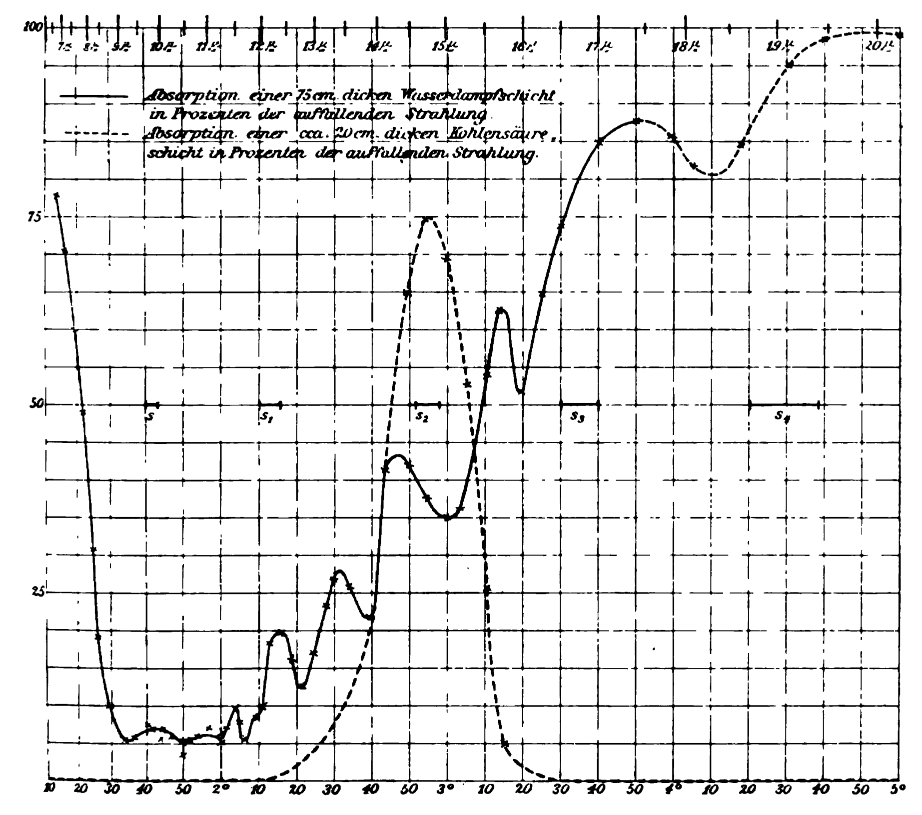
123. Die Absorption des Wasserdampfes und der Kohlensäure ist besonders ausführlich untersucht worden, wegen ihres Vorhandenseins und ihrer Wirkungen in der Erdatmosphäre.

Der Wasserdampf zeigt ein sehr kompliziertes Absorptionsspektrum. Er wurde zuerst von PASCHEN[1] bis ca. $\lambda = 9\,\mu$ untersucht, wobei er die Temperatur 100° hatte. Die Absorptionskurve des Wasserdampfes wurde ganz ähnlich der Emissionskurve desselben gefunden. Sie zeigte folgende Maxima der Absorption

1. $\lambda = 1{,}141$ bis $1{,}733\,\mu$; 2. $\lambda = 1{,}733$ bis $2{,}245\,\mu$; 3. $\lambda = 2{,}242$ bis $3{,}272\,\mu$; 4. $4{,}860$ bis $6{,}520\,\mu$ mit Maximum bei $5{,}900\,\mu$; 5. $\lambda = 6{,}25$ bis $8{,}54\,\mu$ mit Maximum bei $6{,}527\,\mu$.

Bei $8{,}54\,\mu$ ist die Absorption bloß noch 8 %.

Bedeutend weiter, nämlich bis zu $20\,\mu$ haben RUBENS und ASCHKINASS[2] die Absorption desselben untersucht. Ihre Resultate sind durch die ausgezogene



Figur 82.

Kurve in Figur 82 angegeben. Dieselbe stellt die Absorption in Prozenten der auffallenden Strahlung für eine Wasserdampfschicht von 75 cm Länge dar. Die Skala ist nicht nach Wellenlängen, sondern nach Graden des Spektrometers ge-

[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. **52**. 209. 1894; **53**. 334. 1894. — [2] H. RUBENS und E. ASCHKINASS, ibid. **64**. 584. 1894.

Digitized by Google

teilt, doch sind in der Figur oben die Wellenlängen von 7 μ bis 20 μ angegeben. Man findet sehr geringe Absorption zwischen $\lambda = 9\,\mu$ bis $\lambda = 11\,\mu$. Von $\lambda = 11\,\mu$ bis $\lambda = 20\,\mu$ wächst die Absorption allmählich bis zu 100 % und zeigt in diesem Band Maxima bei

$$\lambda = 11{,}6\,\mu \qquad \lambda = 14{,}3\,\mu$$
$$\lambda = 12{,}4\,\mu \qquad \lambda = 14{,}7\,\mu$$
$$\lambda = 13{,}4\,\mu \qquad \lambda = 17{,}5\,\mu$$

Die langwelligen Reststrahlen des Steinsalzes und Sylvins werden, wie RUBENS und ASCHKINASS[1] zeigten, von Wasserdampf sehr erheblich absorbiert. und zwar die des Sylvins mehr als die des Steinsalzes. Bei einem Wasserdampfstrahl betrug diese Absorption für die Steinsalzstrahlen 17 %, für die Sylvinstrahlen 23 %. Hieraus ist zu schließen, daß gar nicht weit von diesen Wellenlängen nach den längeren Wellen zu, ein Absorptionsmaximum des Wassers liegt. Es könnte dies, wie DRUDE[2] vermutet, bei 78 μ liegen.

Eine Vergleichung des Absorptionsspektrums des Wasserdampfes mit dem des flüssigen Wassers führte PASCHEN[3] zu folgenden Sätzen: Im flüssigen Zustand findet bei wachsender Schichtdicke eine starke und oft unsymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbanden statt, im gasförmigen nicht. Das gasförmige Wasser zeigt die Absorption nur an diskontinuierlichen Stellen im Spektrum, während im flüssigen Wasser eine kontinuierliche Absorption im Spektrum vorhanden ist.

124. Die Kohlensäure zeigt ein einfacheres Verhalten als der Wasserdampf. Die Absorption hat nach PASCHEN[4]

1. eine kleine Erhebung

$$\text{von } \lambda = 2{,}358 \text{ bis } 3{,}016\,\mu \quad ,$$

2. eine größere Erhebung

$$\text{von } \lambda = 4{,}009 \text{ bis } 4{,}799\,\mu \quad .$$

Diese beiden Maxima wurden von ÅNGSTRÖM[5] zuerst gefunden.

Bei größeren Wellenlängen findet sich, wie RUBENS und ASCHKINASS[6] zeigen, ein sehr scharf begrenztes Absorptionsmaximum

3. von $\lambda = 12{,}5$ bis 16 μ mit dem Maximum bei 14,7 μ.

Die obige Figur 82 zeigt punktiert dieses starke Absorptionsmaximum der Kohlensäure in Prozenten der auffallenden Strahlung.

Dieses Maximum ist so stark, daß es bei allen Messungen in Zimmerluft in der Energiekurve beobachtet wird.

Für die Reststrahlen des Steinsalzes und Sylvins ist die Kohlensäure durchlässig.

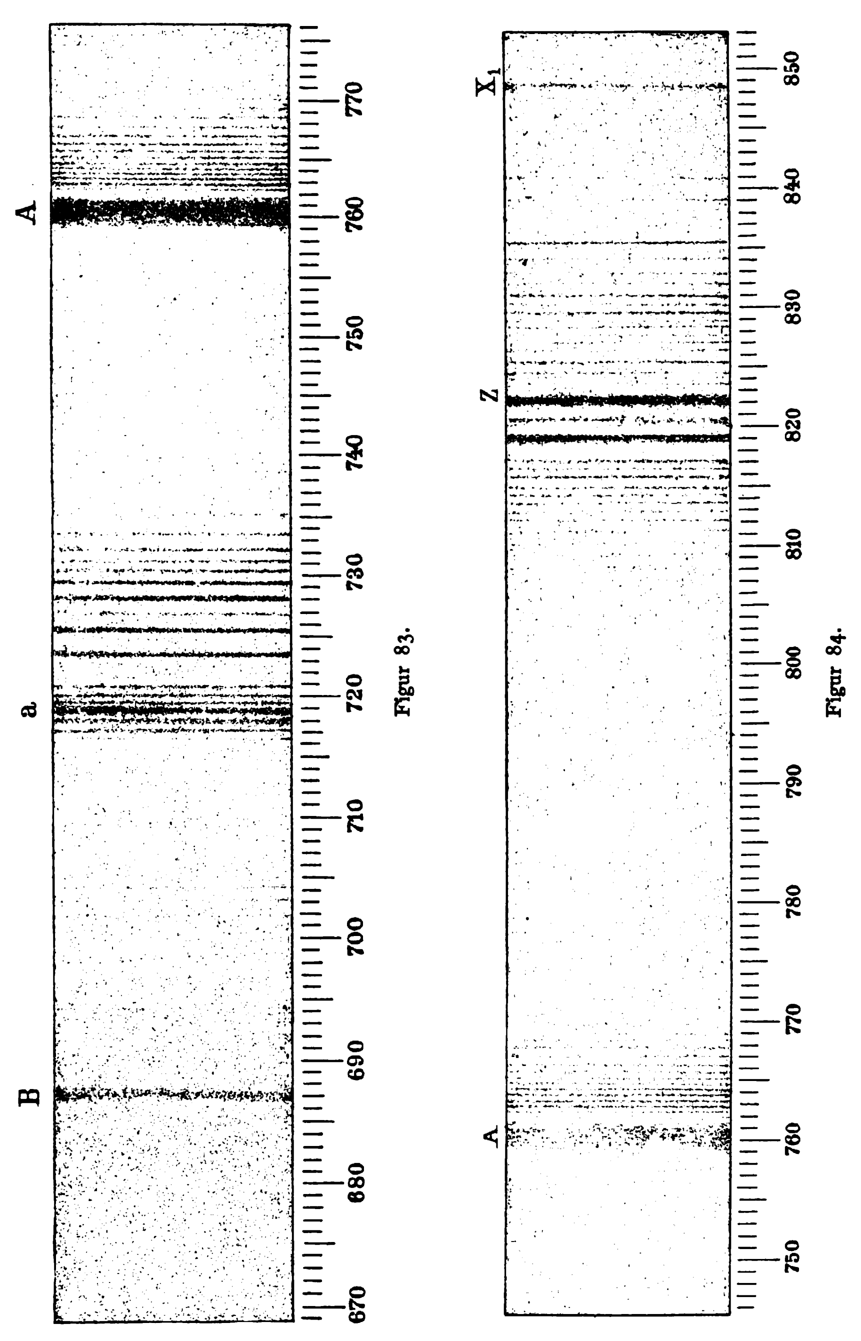
μ) Sonnenspektrum.

125. Von den photographischen und phosphoroskopischen Methoden machte man natürlich zunächst Gebrauch zur Ermittelung der Lage von FRAUNHOFERschen Linien im Sonnenspektrum. Auf phosphorographischem Wege hat FOMM nach dem Vorschlag von LOMMEL[7] das Beugungsspektrum der Sonne aufgenommen. Die Figuren 83—86 geben dasselbe von B (0,687 μ) bis 0,980 μ wieder. Dieses

[1] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, WIED. Ann. **65.** 251. 1898. — [2] P. DRUDE, Physik des Äthers p. 533. — [3] F. PASCHEN, WIED. Ann. **51.** 23. 1894; **52.** 221. 1894. — [4] F. PASCHEN, ibid. **52.** 209. 1894; **53.** 334. 1894. — [5] K. ÅNGSTRÖM, Öfv. Svenska Vet. Ak. Förh. **46.** 549. 1889; **47.** 331. 1890. — [6] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, WIED. Ann. **64.** 584. 1898. — [7] E. v. LOMMEL, ibid. **40.** 681. 687. 1890.

Digitized by Google

Spektrum stimmt mit dem von ABNEY erhaltenen überein, nur daß ABNEY noch weiter kam, bis $\lambda = 1{,}075$. Durch Extrapolation fand er noch Linien bis $1{,}24\,\mu$.



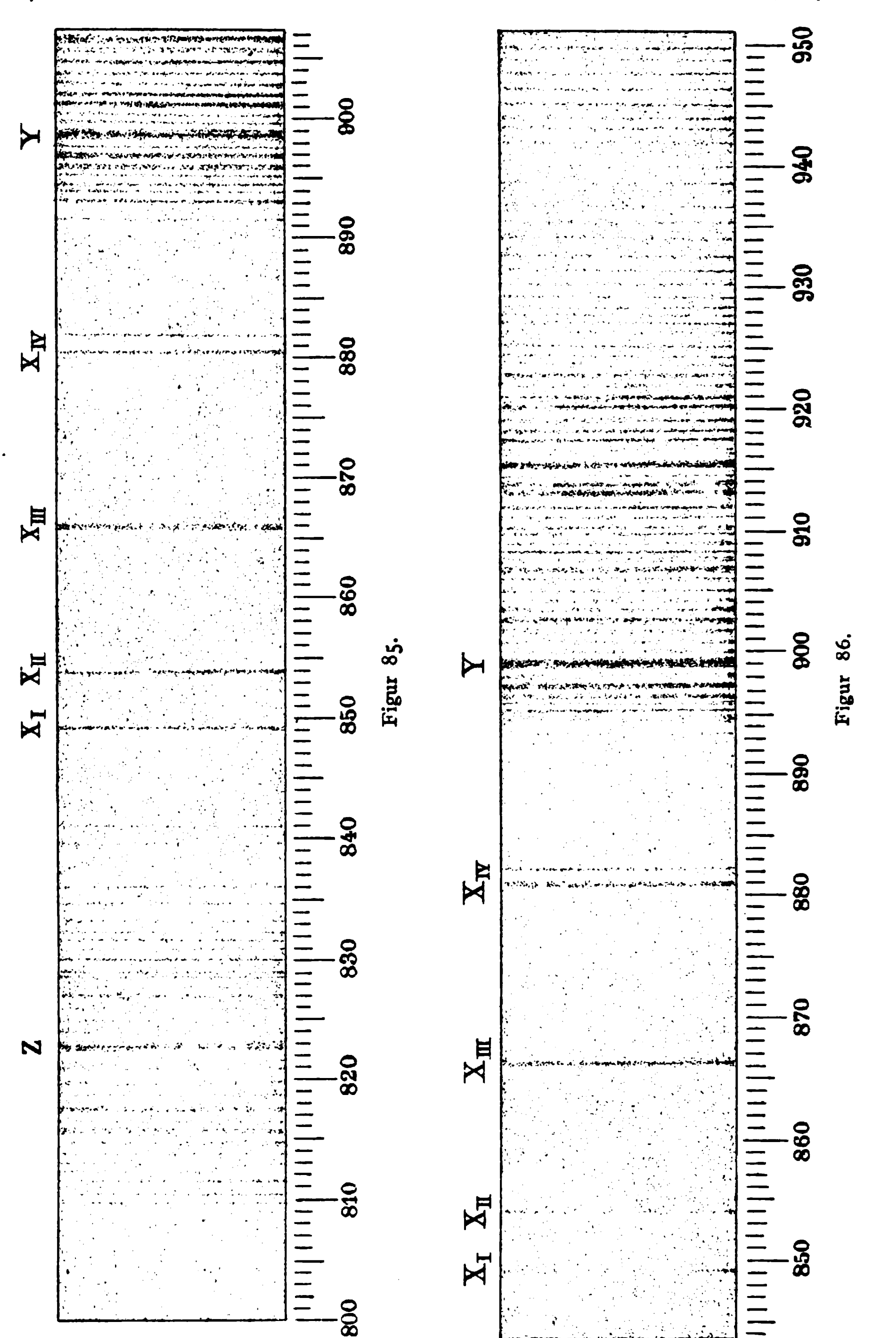
Figur 83. Figur 84.

Sehr viel weiter gelangt man durch die andere Methode, bei der man durch thermoskopische Apparate das ultrarote Sonnenspektrum absucht. FIZEAU und FOUCAULT[1], die dies zuerst 1847 taten, kamen bis zu den Wellen 1,320 und

[1] H. FIZEAU u. L. FOUCAULT, C. R. **15**. 447. 1847.

Digitized by Google

1,445 μ. Mouton[1] zeigte, daß im Sonnenspektrum noch Wellenlängen von 1,48 μ vorkommen, und Pringsheim[2] wies eine solche von etwa 1,52 μ nach.



Figur 85. Figur 86.

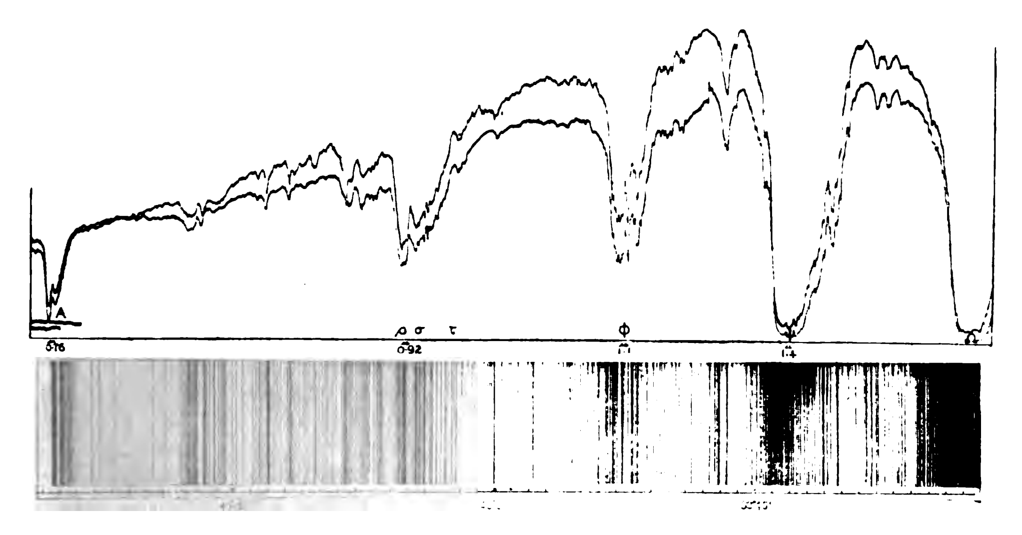
Desains[3] untersuchte seit 1868 das Sonnenspektrum mit Hilfe einer Thermosäule. Er fand eine Reihe von Maxima und Minima, die zum Teil Fraun-

[1] L. Mouton, C. R. **89**. 295. 1879. — [2] E. Pringsheim, Wied. Ann. **18**. 42. 1883. — [3] P. Desains, C. R. **67**. 197. 1868; **70**. 985. 1870; **94**. 1144. 1882.

Digitized by Google

HOFERsche Linien waren, zum Teil von der Absorption der Atmosphäre herrühren. Er dehnte allmählich seine Untersuchungen sehr weit ins Ultrarote aus und gab[1] 1882 und 1883 die Lage einer Zahl von dunklen Linien im Ultraroten an. LAMANSKY[2], der mit sehr großen Lichtkegeln arbeitete, die er durch das Prisma zerlegte, fand dunkle Banden im Spektrum, die aber von der Absorption des Wasserdampfs in der Atmosphäre herrührten.

Die ausführlichsten, durch Jahrzehnte hindurch fortgesetzten Studien über das ultrarote Sonnenspektrum verdankt man LANGLEY. Er untersuchte sowohl das prismatische wie das Gitterspektrum auf bolometrischem Wege. Die äußerste große Bande, deren Wellenlänge er bei seinen ersten Arbeiten bestimmen konnte[3], hatte die Wellenlänge 1,81 bis 1,87 μ. Sie wurde von ihm mit Ω bezeichnet. Darüber hinaus fand er noch einige schwache aber bestimmte Linien, bei 1,98 bis 2,04 μ. Das Sonnenspektrum dehnt sich nach seinen ersten Beobachtungen 1882 und 1883 sicher bis 2,70 μ aus. Später[4], 1888, gelang es ihm, sehr viel weiter zu kommen, nämlich mindestens bis $\lambda = 5{,}3\,\mu$. Das erreichte er dadurch, daß er die einfallenden Strahlen vor dem Auffallen auf den Spalt des Spektrobolometers durch ein Steinsalzprisma zerlegte und nur den ultraroten Teil ausblendete. In dem Spektrum wurden einige Absorptionsbanden von terrestrischem Ursprung gefunden, die ziemlich verwaschen waren.



Figur 87.

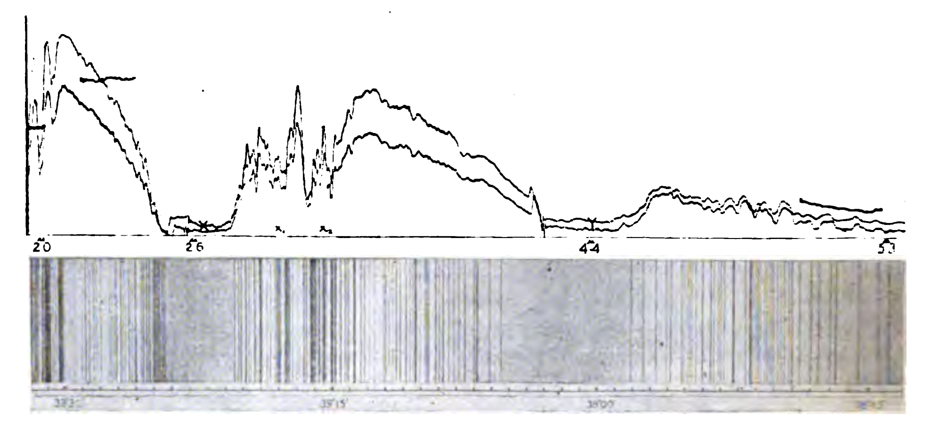
Später hat LANGLEY[5] die bolometrische Aufnahme des Sonnenspektrums noch wesentlich verfeinert. Er wendet einen Bolometerdraht von $^1/_{500}$ mm Dicke an und läßt die Ausschläge des Galvanometers, wenn er den Draht durch ein von einem Steinsalzprisma entworfenes Spektrum führt, photographisch sich selbst registrieren. Er findet so Hunderte von Linien im Ultrarot, die größtenteils von der Atmosphäre herrühren.[6] Durch eine eigene Methode gelingt es, die Intensitätskurve sofort automatisch aufzeichnen zu lassen.[7]

---

[1] P. DESAINS, C. R. **95.** 434. 1882; **97.** 689 u. 732. 1883. — [2] S. LAMANSKY, POGG. Ann. **146.** 200. 1872. — [3] S. P. LANGLEY, WIED. Ann. **19.** 226. 384. 1883; **22.** 598. 1884; s. auch SILL. Journ. **28.** 163. 1889. — [4] S. P. LANGLEY, Phil. Mag. (5) **26.** 505. 1888. — [5] S. P. LANGLEY, C. R. **119.** 388. 1894. — [6] Die Linien X und Y rühren von der Kohlensäure der Atmosphäre her s. K. ÅNGSTRÖM, Physik. Revue **1.** 608. 1892. — [7] Die LANGLEYsche photographische Registriermethode wurde von ÅNGSTRÖM (Ges. d. Wissensch. Upsala 1895. 4 Seiten; Phys. Rev. **3.** 138. 1895) wesentlich vereinfacht. Die photographische

Digitized by Google

LANGLEY hat seine Studien über das ultrarote Spektrum unausgesetzt verfolgt und vervollkommnet und hat dieselben in einem eigenen Werke niedergelegt. In einem Bericht an die französische Akademie 1900 gibt er[1] eine vorzügliche Tafel des ultraroten Spektrums bis $\lambda = 5{,}3\,\mu$, die fast 600 Linien enthält, zugleich mit der Energiekurve derselben. Diese ist in Figur 87 und 88 dargestellt.



Figur 88.

Die Figur 87 zeigt das Sonnenspektrum bis zur Linie Ω, die Figur 88 bis zur Linie $5{,}3\,\mu$. Die darüber stehenden Kurven geben die Verteilung der Intensität im Gitterspektrum. Über den allgemeinen Verlauf der Intensitätskurve, abgesehen von den Absorptionsstreifen, wird in Abschnitt IX zu sprechen sein.

IX. Die Emission der Wärme.

A. Das Kirchhoffsche Gesetz.

126. Die verschiedenen Körper strahlen bei derselben Temperatur pro Quadratzentimeter verschiedene Wärmemengen aus gegen einen auf einer niedrigeren Temperatur gehaltenen Körper. Man bezeichnet die gesamte, von der Flächeneinheit eines Körpers bei einer bestimmten Temperatur gegen einen ihn umschließenden Körper, der die absolute Temperatur 0^0 hat (-273^0), ausgestrahlte Wärmemenge als das Emissionsvermögen des Körpers bei dieser Temperatur. Da wir die Temperatur -273^0 nicht herstellen können, so sind auch die absoluten Emissionsvermögen der Körper nicht direkt zu beobachten. Wohl aber kann man, indem man von verschiedenen Körpern unter gleichen Umständen [bei derselben Temperatur und gegen denselben Körper (Meßinstrument)] die Wärme strahlen läßt, das relative Emissionsvermögen der Körper (für die betreffende Temperatur) bestimmen. Wenn weiter das Gesetz genau bekannt ist, nach dem die Wärmestrahlung sich mit der Temperatur ändert (s. w. u. „Gesetz der Wärmestrahlung"), so kann man auch das absolute Emissionsvermögen der Körper bestimmen, d. h. diejenige Wärmemenge, welche der betreffende Körper, wenn er auf -272^0 gehalten wird, gegen den leeren Raum (-273^0) ausstrahlt.

127. Die Emission eines Körpers und die Absorption stehen nun in einem engen Zusammenhang, den auf Grund ihrer Experimente bereits DE LA PRO-

Platte wird fest mit dem Bolometertubus verbunden. Die Platte wird horizontal gelegt und der Spiegel des Galvanometers unter 45^0 geneigt, so daß der Lichtstrahl auf die Platte fällt.

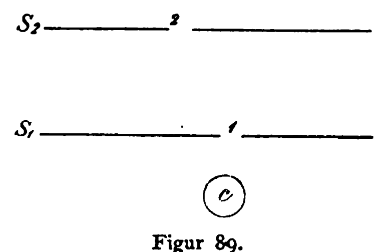
[1] S. P. LANGLEY, C. R. 131. 734. 1900.

Digitized by Google

VOSTAYE und DESAINS[1] aussprachen, der auch von STEWART[2] bei seinen Versuchen gefunden wurde, der aber in aller Strenge erst von KIRCHHOFF bewiesen wurde.

KIRCHHOFF[3] hat nämlich den Satz bewiesen, daß das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe ist. Dabei ist unter Emissionsvermögen die Intensität der ausgesendeten Strahlen einer Gattung verstanden und das Absorptionsvermögen bezieht sich auf Strahlen derselben Gattung.[4]

Es sei (Figur 89) ein Körper C vorhanden, beliebiger Art, der durch zwei hintereinander befindliche Öffnungen, nämlich eine Öffnung 1 in einen Schirm S_1 und durch eine Öffnung 2 in einen Schirm S_2 ein Strahlenbündel sendet. Von diesem betrachte man den Teil, dessen Wellenlänge zwischen λ und $d\lambda$ liege und zerlege ihn in zwei rechtwinklig polarisierte Komponenten nach zwei beliebigen Richtungen a und b. Die Intensität der nach a polarisierten Strahlen sei $E\,d\lambda$. Es ist $E\,d\lambda$ der Zuwachs, den die Energie des Äthers oberhalb des Schirmes S_2 durch diese Komponente in der Zeiteinheit erfährt. Dann heißt E das Emissionsvermögen des Körpers (für diese Strahlen).



Figur 89.

Umgekehrt falle auf den Körper durch 2 und 1 ein Strahlenbündel von der Wellenlänge λ, nach a polarisiert. Von diesem absorbiert der Körper einen Teil, einen anderen reflektiert er, einen dritten läßt er durch. Das Verhältnis der Intensität der absorbierten Strahlen zu den auffallenden sei A und heiße das Absorptionsvermögen des Körpers. E und A hängen ab

1. von der Natur des Körpers C,
2. von der Temperatur T des Körpers C,
3. von der Lage und Gestalt von 1 und 2,
4. von der Wellenlänge λ,
5. von der Richtung der Ebene a.

Es wird nun bewiesen, daß E/A nicht abhängig ist von der Natur des Körpers C (1) und nicht abhängig ist von der Richtung von a (5). Die Abhängigkeit von den Öffnungen 1 und 2 läßt sich leicht bestimmen, so daß E/A nur abhängig ist von T und λ. Die Abhängigkeit von 1 und 2 ist folgende. Es seien w_1 und w_2 die Projektionen der Öffnungen auf Ebenen, die senkrecht auf der Achse des betrachteten Strahlenbündels stehen, und es sei s die Entfernung der beiden Öffnungen, dann ist

$$\frac{E}{A} = J\frac{w_1 w_2}{s^2} \quad ,$$

wo J nur eine Funktion von T und λ ist.

Denkt man sich nun an Stelle von C einen Körper, der alle auf ihn fallenden Strahlengattungen absorbiert, für alle Strahlen also das Absorptionsvermögen 1 hat und bezeichnet man mit e sein Emissionsvermögen, so soll dieser Körper bezeichnet werden als absolut schwarzer Körper und e ist das Emissions-

[1] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, C. R. **36.** 84; **37.** 168. 1853; POGG. Ann. **90.** 623. 1853; Ann. Chim. Phys. (3) **30.** 431. 1853. — [2] B. STEWART, Phil. Mag. (4) **20.** 169; **21.** 391. 1858. — [3] H. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **109.** 275. 1860. — [4] Über die Beziehungen dieses Satzes zu den Gleichungen der Optik siehe W. VOIGT, WIED. Ann. **67.** 366. 1899.

Digitized by Google

vermögen des absolut schwarzen Körpers. Es wird dann für diesen durch dieselbe Betrachtung

$$e = J \frac{w_1 w_2}{s^2} \quad ,$$

wo J dieselbe Funktion von T und λ ist, wie vorher.

Daraus ergibt sich

$$\frac{E}{A} = e \quad .$$

Da die Gestalt des Körpers C willkürlich ist, so kann man für ihn eine solche wählen, welche die Öffnung 1 gerade ausfüllt. Der Schirm S_1 fällt dann fort. Auch der Schirm S_2 kann fortfallen, wenn man nur dasjenige Strahlenbündel betrachtet, das von dem Körper gerade auf die Öffnung 2 fällt. Daher ergibt sich, daß

$$\frac{E}{A} = e = F(T, \lambda)$$

ist.

Die Funktion $F(T, \lambda)$ ist für alle Körper dieselbe, nämlich gleich dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers, sie ist also vermutlich eine sehr einfache Funktion (s. weiter unten). Zeigt daher das Spektrum eines glühenden Körpers Diskontinuitäten, stark hervorstehende Maxima und Minima, so muß derselbe Körper bei derselben Temperatur in der Absorptionskurve stark hervortretende Maxima und Minima zeigen, so daß E/A für ihn bei derselben Temperatur und Wellenlänge denselben Wert hat, wie für einen schwarzen Körper.

128. Genauer wird das Verhältnis folgendes:

Nennen wir e das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, E das eines beliebigen Körpers und A dessen Absorptionsvermögen, so ist

$$E = eA \quad .$$

Die Änderungen mit der Wellenlänge sind

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = A \frac{\partial e}{\partial \lambda} + e \frac{\partial A}{\partial \lambda} \quad .$$

An einer Stelle, wo das Absorptionsspektrum des Körpers ein Maximum (oder Minimum) besitzt, ist $\partial A/\partial \lambda = 0$. Es sei an dieser Stelle $A = A_m$, dann ist an dieser Stelle

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = A_m \frac{\partial e}{\partial \lambda} \quad ,$$

also ist $\partial E/\partial \lambda$ nicht gleich Null. Das Emissionsvermögen hat an dieser Stelle kein Maximum oder Minimum.

Ebenso folgt, daß an derjenigen Stelle im Spektrum, wo das Emissionsvermögen ein Maximum oder Minimum hat, also $\partial E/\partial \lambda = 0$ ist, daß an dieser Stelle

$$\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \lambda} = -\frac{1}{e} \frac{\partial e}{\partial \lambda}$$

ist, daß also die Änderung von $\log A$ entgegengesetzt gleich ist der Änderung der Energie des schwarzen Körpers, so daß also die Absorption dort kein Maximum hat, sondern noch wächst mit wachsender Wellenlänge an denjenigen Stellen, an denen die Energiekurve des schwarzen Körpers mit wachsender Wellenlänge abnimmt, d. h. hinter dem Maximum der Energiekurve nach dem roten Ende zu. Die Absorptionsmaxima eines beliebigen Körpers sind also in der einen Hälfte des Spektrums, nämlich der dem roten Ende zuliegenden, nach

Digitized by Google

Rot verschoben, gegenüber den Maxima der Emission, und in der anderen Hälfte, der violetten, nach dem Violett verschoben, wenn das Maximum der Intensität des schwarzen Körpers im Gelb angenommen wird.[1]

129. Aus dem KIRCHHOFFschen Satze folgt, daß, wenn ein Körper von Strahlen einer Polarisationsrichtung mehr absorbiert, als von denen einer anderen, er in demselben Verhältnis Strahlen von der ersten Polarisationsrichtung mehr aussendet, als von denen der zweiten. Daher muß ein glühender, undurchsichtiger Körper mit glatter Oberfläche in Richtungen, die schief zu dieser Oberfläche sind, Licht aussenden, das teilweise polarisiert ist, und zwar senkrecht zu der Ebene, die durch den Strahl und die Normale der Oberfläche gelegt ist; denn von einfallenden Strahlen, die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert sind, reflektiert der Körper weniger, absorbiert also mehr, als von Strahlen, deren Polarisationsebene die Einfallsebene ist (s. oben p. 299 Nr. 63).

Versuche, das KIRCHHOFFsche Gesetz auf einfachere Grundlage zurückzuführen, liegen vor von TAIT[2] und LECHER[3] und PRINGSHEIM.[4]

Einen einfachen Beweis des KIRCHHOFFschen Gesetzes gibt HELMHOLTZ in seinen Vorlesungen über Wärme.[5] Einen Einwand von KAYSER gegen diese Betrachtungen sucht RICHARZ[6] durch eine kleine Modifikation zu widerlegen.

DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[7] nahmen die Priorität gegen KIRCHHOFF in Anspruch. Über die experimentelle Prüfung des KIRCHHOFFschen Gesetzes siehe unten Nr. 186 ff.

130. KIRCHHOFF hat selbst aus seinem Satz eine Folgerung von hervorragender Bedeutung gezogen, die aber lange Zeit unbeachtet blieb. Wenn die Wände eines Hohlraumes überall dieselbe Temperatur haben und wenn keine Wärmestrahlung durch sie hindurchgehen kann, so ist jedes Strahlenbündel im Innern des Hohlraumes nach seiner Natur (Wellenlänge) und Intensität derartig beschaffen, als ob es von einem absolut schwarzen Körper, der dieselbe Temperatur wie der Hohlraum hat, herkäme. Er ist unabhängig von den Eigenschaften und der Form des Hohlraumes und hängt nur ab von der Temperatur.

Auf diesen Satz hat sich die experimentelle Realisierung eines schwarzen Körpers aufgebaut.

131. Indes bedarf der KIRCHHOFFsche Satz, daß das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für alle Körper nur eine (für alle gleiche) Funktion von Temperatur und Wellenlänge ist, noch einer Ergänzung. Diese Ergänzung wird als CLAUSIUSscher Satz bezeichnet, obwohl KIRCHHOFF[8] ihn schon vor CLAUSIUS ausgesprochen hat. CLAUSIUS hat nämlich gezeigt[9], daß dieses Verhältnis abhängen muß von der Natur des Mediums, in welchem der betreffende Körper sich befindet. Wäre das nicht der Fall, so würde der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ungültig sein, indem man durch Konzentration der Strahlen, die von einem Körper ausgehen, einen anderen Körper auf höhere Temperatur bringen könnte, als sie der strahlende Körper besitzt. Bezeichnen e_a und e_b die Emissionsvermögen zweier vollkommen schwarzer Körper bei derselben Temperatur T und für dieselbe Wellenlänge λ, welche sich

---

[1] S. E. v. OPPOLZER, Sitzber. des Vereins Lotos Nr. 6. 1900; Beibl. **25**. 128. 1901. — [2] P. G. TAIT, Proc. Roy. Soc. Edinburg 1882/83. p. 531. — [3] E. LECHER, WIED. Ann. **17**. 477. 1882. — [4] E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin **3**. 81. 1901; Ztschr. f. wiss. Phot. **1**. 360. 1903. — [5] H. v. HELMHOLTZ, Vorlesungen über die Theorie der Wärme 1903. p. 162. — [6] F. RICHARZ, Ztschr. f. wissensch. Photographie, Photophysik und Photochemie **1**. 5. 359. 1903. — [7] F. DE LA PROVOSTAYE, Ann. Chim. Phys. (3) **67**. 5. 1863. — [8] G. KIRCHHOFF, Untersuchungen über das Sonnenspektrum. 2. Aufl. 1862; POGG. Ann. **109**. 275. 1860. O. LUMMER (Rapport présentés au congrès international de physique **2**. 50) hat auf die Priorität von KIRCHHOFF aufmerksam gemacht. — [9] R. CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie **1**. 314; POGG. Ann. **121**. 1. 1864. Eine andere Ableitung siehe SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, Journ. de Phys. (3) **5**. 411. 1896. Aus der PLANCKschen elektromagnetischen Behandlung der Strahlung ergibt sich auch sofort das CLAUSIUSsche Gesetz. M. PLANCK, DRUDES Ann. **1**. 118. 1900.

Digitized by Google

in zwei verschiedenen Medien befinden, deren optische Brechungsindizes n_a und n_b sind, so muß

$$e_a : e_b = n_a^2 : n_b^2$$

sein. Statt des Emissionsvermögens eines schwarzen Körpers kann man das Verhältnis des Emissionsvermögens E eines beliebigen Körpers zu seinem Absorptionsvermögen A in diese Gleichung eintragen und erhält also

$$\left(\frac{E}{A}\right)_a : \left(\frac{E}{A}\right)_b = n_a^2 : n_b^2 \quad .$$

Dieses merkwürdige Resultat von CLAUSIUS hat QUINTUS ICILIUS[1] durch den Versuch bestätigt. Er ließ eine berußte Fläche von 100° einerseits in einer Atmosphäre von Wasserstoff, welcher den Brechungsexponenten 1,000138 hat, andererseits in einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche den Brechungsexponenten 1,000449 hat, strahlen und fand die Wirkung auf die Thermosäule stets stärker bei der Kohlensäureumgebung, als bei der Wasserstoffumgebung. Das Verhältnis der Emission in Kohlensäure zu der in Wasserstoff ergab sich zu

$$1{,}000595 \quad ,$$

während das Verhältnis des Quadrats der Brechungsexponenten

$$1{,}000310$$

ist.

In neuerer Zeit hat SMOLUCHOWSKI[2] Messungen zur Prüfung dieser Beziehung angestellt. Eine Platte befindet sich zwischen zwei anderen, von denen die obere auf 31°, die untere auf 0° gehalten wird. Durch Thermoelemente wird die der mittleren Platte zugeführte Strahlung gemessen. Wenn einmal Schwefelkohlenstoff, dann Luft zwischen den Platten sich befindet, so soll nach der Theorie das Verhältnis der Wurzel aus den Strahlungen = 1,523 sein. Es ergab sich = 1,595, was als Bestätigung der Theorie anzusehen ist.

Da in einer vollkommen geschlossenen Umhüllung sich jede beliebige Strahlung, die zuerst in ihr vorhanden war, von selbst durch die verschiedenen Absorptionen und Reflexionen so gestaltet, daß sie gleich der Strahlung des schwarzen Körpers wird, so kann man die Strahlung des schwarzen Körpers, oder kurz die schwarze Strahlung als den Zustand des Gleichgewichts der Strahlung bezeichnen.[3]

132. Die Untersuchung über die Emission der Körper zerfällt danach von selbst in zwei Teile

1. Untersuchung der Emission des schwarzen Körpers,
2. Untersuchung der Emission beliebiger Körper.

Die erste Untersuchung muß Gesetze ergeben, welche, unabhängig von der speziellen stofflichen Natur, allein Beziehungen zwischen den Wärmestrahlen verschiedener Wellenlängen und der Temperatur aussprechen.

Die zweite Untersuchung aber wird Resultate geben, welche abhängen von der Natur der einzelnen Körper selbst, von ihrer selektiven Beschaffenheit in bezug auf die Strahlung, von der Art ihrer Oberfläche und anderen Umständen mehr.

Was die Untersuchung der Wärmeemission des schwarzen Körpers betrifft, so kommt diese in voller Allgemeinheit darauf hinaus, die Funktion

$$e = F(\lambda, T)$$

zu ermitteln, also eine Funktion zweier unabhängigen Variablen, durch welche dieses Emissionsvermögen charakterisiert ist. Wenn man einen schwarzen Körper

[1] QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. **127.** 30. 1866. — [2] SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, C. R. **123.** 230. 1896. — [3] W. WIEN, WIED. Ann. **52.** 133. 1894. Über das Gleichgewicht von Wärmestrahlen bei doppeltbrechenden Körpern hat H. A. LORENTZ Betrachtungen angestellt. (H. A. LORENTZ, Zittingsversl. Akad. Amsterdam 1895/96. p. 305; Beibl. **21.** 29. 1897.)

Digitized by Google

herstellen kann, so besteht die experimentelle Aufgabe darin, bei jeder Temperatur T des Körpers seine Strahlung spektral zu zerlegen und für jede Wellenlänge gesondert die Intensität der ausgegebenen Wärme zu bestimmen.

Eine andere Aufgabe aber, welche weniger allgemein ist, bietet der Beobachtung geringere Schwierigkeit. Man kann nämlich auch bei einer gegebenen Temperatur T die gesamte Intensität bestimmen, welche von dem schwarzen Körper ausgestrahlt wird, wobei also auf die einzelnen Wellenlängen, auf die spektrale Verteilung der Energie kein Wert gelegt wird. Diese gesamte Intensität nennt man die Gesamtstrahlung S des schwarzen Körpers und sie ist allein eine Funktion der Temperatur. Es ist nämlich

$$S = \int_0^\infty e\,d\lambda = \int_0^\infty F(\lambda, T)\,d\lambda = f(T) \quad .$$

Auch für jeden anderen, Strahlen emittierenden Körper, der nicht schwarz ist, kann man die Gesamtstrahlung Σ leicht bestimmen, und kann diese, wenn man bei verschiedenen Temperaturen mißt, als Funktion der Temperatur darstellen. Diese Funktion braucht nicht dieselbe zu sein, wie bei einem schwarzen Körper, sondern es wird

$$\Sigma = \varphi(T)$$

eine andere Funktion der Temperatur sein. Die Größe Σ/S kann man als das integrale Emissionsverhältnis K eines Körpers bezeichnen. Es ist diese Größe, ebenso wie die früher eingeführte integrale Absorption und Diathermansie (p. 310) keine Funktion der Wellenlänge, sondern nur eine Funktion der Temperatur

$$K = \frac{\Sigma}{S} = \frac{\varphi(T)}{f(T)} = \psi(T) \quad .$$

Für den Fall, daß die integrale Emission eines beliebigen Körpers dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, wie die des schwarzen Körpers, wird K eine Konstante, die für alle Temperaturen dieselbe ist.

Allgemein ist für jeden Körper das spektrale Emissionsvermögen E und das spektrale Emissionsverhältnis J

$$J = \frac{E}{e}$$

eine Funktion von T und λ

$$E = \varphi(\lambda, T) \quad , \qquad J = \frac{E}{e} = \frac{\varphi(\lambda, T)}{F(\lambda, T)} = \Phi(\lambda, T)$$

und zwar ist $\varphi(\lambda, T)$ eine Funktion, welche auch der Form nach nicht übereinzustimmen braucht mit der entsprechenden Funktion $e = F(\lambda, T)$ für den schwarzen Körper.

B. Die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur.

a) Die Untersuchungen vor Aufstellung des STEFANschen Gesetzes.

133. Die Frage, in welcher Weise die von einem Körper ausgestrahlte gesamte Wärmemenge abhängt von der Temperatur der Körper, läßt sich experimentell nur indirekt beantworten, da zur Messung der Wärmemenge außer dem höher temperierten strahlenden Körper immer ein niedriger temperierter bestrahlter Körper, der die Wärmemenge mißt, notwendig ist.

DULONG und PETIT[1] haben zuerst das Gesetz aus ihren Beobachtungen zu entnehmen geglaubt, daß die Wärmemenge, die ein Körper von der nach Celsius-

[1] P. L. DULONG u. A. T. PETIT, Ann. Chim. Phys. **7.** 225. 1818. Eine Wiederholung und Kritik dieser Versuche s. C. F. BRUSH, Phil. Mag. (5) **45.** 31. 1898.

Digitized by Google

graden gemessenen Temperatur t in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit ausstrahlt, gesetzt werden kann

$$W = m\,a^t \quad ,$$

wo a eine für alle Körper gleiche Zahl 1,0077 ist, während m von der Beschaffenheit der Oberfläche des strahlenden Körpers abhängt. Um die Strahlungsmenge zu messen, brachten sie ein Quecksilberthermometer, das bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt war, in eine große, kupferne Hohlkugel, aus der sie die Luft bis auf etwa 2 mm Druck auspumpten, und bestimmten die Abkühlungsgeschwindigkeit. Den Einfluß der Wärmeübertragung durch Leitung und Strömung auf diese Geschwindigkeit suchten sie durch Beobachtungen bei verschiedenen Gasdrucken zu eliminieren, was aber nicht richtig geschehen konnte, da, wie spätere Versuche über Wärmeleitung der Gase (s. „Wärmeleitung") lehrten, die Leitung bei 2 mm Druck noch ganz ebenso stark ist, wie bei Atmosphärendruck, und nur die Strömung vermindert ist.

Die Versuchsmethode von DULONG und PETIT wurde dann von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1] mit großer Sorgfalt an Thermometern verschiedener Form, teils nackten, teils versilberten, geschwärzten oder vergoldeten wiederholt. Sie fanden das Gesetz von DULONG und PETIT innerhalb ihrer Beobachtungstemperaturen bestätigt.[2]

Auch als DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[3] die Wärmeabgabe von Quellen hoher Temperatur, nämlich von galvanisch glühenden Drähten maßen, glaubten sie das Gesetz von DULONG und PETIT noch im wesentlichen bestätigt zu finden, ebenso HOPKINS[4], der die Ausstrahlung von verschiedenen mineralischen Substanzen maß. Aber es wurden auch schon bald Einwände gegen das DULONG-PETITsche Gesetz erhoben, zunächst von WILHELMY[5], dann hauptsächlich von SORET.[6] SORET beobachtete die Temperaturerhöhungen, welche ein Thermometer einerseits unter der Wirkung der Sonnenstrahlen erfuhr, andererseits durch eine Zirkon- oder Magnesiascheibe, die durch ein Knallgasgebläse erhitzt war und wobei die Scheibe, vom Thermometer aus gesehen, dieselbe Größe hatte, wie die Sonne. Die Temperaturerhöhungen verhielten sich dabei wie 29 : 1. Daraus kann man unter gewissen plausiblen Annahmen und unter Annahme des Strahlungsgesetzes die Temperatur der Sonne berechnen und die auffallend kleine Zahl, die man dann erhält, gab SORET Anlaß, das DULONG-PETITsche Gesetz zu bestreiten.[7]

134. DRAPER[8] hat 1847 die Wärmestrahlung eines galvanisch erwärmten Metalldrahtes gemessen und — wenn auch seine Temperaturangaben sehr ungenau sind — folgende Zahlen für die Wärmestrahlung in relativem Maße gefunden.

Absolute Temperatur des Drahtes	Intensität der Wärmestrahlung	Absolute Temperatur des Drahtes	Intensität der Wärmestrahlung
800°	0,87	1247°	5,00
864	1,10	1311	6,80
927	1,50	1375	8,60
991	1,80	1439	10,00
1055	2,20	1502	12,50
1119	2,80	1566	15,50
1183	3,70		

[1] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, Ann. Chim. Phys. **16.** 337. 1846; **32.** 388. 1848. — [2] Neuere Versuche von P. COMPAN über die Abkühlungsgeschwindigkeiten von Metallkugeln in Luft von verschiedenem Druck führen auch auf die DULONG-PETITsche Formel für die Strahlung (P. COMPAN, C. R. **134.** 522. 1902). — [3] H. DE LA PROVOSTAYE u. P. DESAINS, C. R. **38.** 440. 1854. — [4] HOPKINS, Phil. Trans. 1868. p. 379. — [5] L. WILHELMY, POGG. Ann. **84.** 119. 1851. — [6] J. L. SORET, Arch. sc. phys. (2) **44.** 226; **45.** 222. 1872. — [7] R. J. STRUTT, Nature **6.** 5. 1872. — [8] J. W. DRAPER, Scientific Memoirs, p. 44.

Digitized by Google

Daraus folgt also z. B., daß die Wärmeabgaben bei 800°, 1200°, 1600° sich verhalten wie etwa

$$1 : 5 : 16 \quad ,$$

während aus dem Gesetz von DULONG und PETIT die Verhältnisse folgen würden

$$1 : 21{,}5 : 462{,}2 \quad .$$

Auch ERICSSON[1] hat eine große Anzahl zum Teil sehr interessanter Versuche angestellt, um die Wärmestrahlung bei verschiedenen Temperaturen zu messen und fand immer ganz erhebliche Abweichungen vom Gesetz von DULONG und PETIT. Indes geben seine Versuche nicht die reine Wärmestrahlung und seine Zahlen sind daher nicht maßgebend.[2] Ebenso sprachen sich DONALD MACFARLANE[3] und LANGLEY[4] gegen das DULONG-PETITsche Gesetz aus.

Aus DRAPERS oben angeführten Versuchen zog übrigens ein englisches Komitee[5] den Schluß, daß die Intensität der leuchtenden Strahlung J und die Intensität der totalen Strahlung S mit der Temperatur in folgendem Zusammenhang stehe

$$n^2 J = 990^0 + n \cdot 46^0 \quad (n = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots .)$$
$$n^2 S = 580^0 + n \cdot 346^0 (n = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots .) \quad ,$$

die erste Formel beginnt ihre Gültigkeit bei der Temperatur 990° C, die zweite bei 580° C.

ROSETTI[6] führte mittels der Thermosäule Messungen über die Wärmestrahlung von hoch erhitzten Körpern aus und fand ebenfalls die DULONG-PETITsche Formel ungültig. Dagegen ließen sich seine Versuche durch folgende Formel darstellen, in der T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, ϑ die des bestrahlten Körpers (Thermoelement) ist und a und b Konstanten sind, während W die ausgestrahlte Wärmemenge ist:

$$W = a T^2 (T - \vartheta) - b (T - \vartheta) \quad .$$

Bis 800° stimmt diese Formel gut mit seinen Beobachtungen überein. Die Formel von ROSETTI wurde von HAUGHTON[7] auf geologische Probleme angewendet.

135. SORET[8] untersuchte die Wärmestrahlung von glühenden Platindrähten und fand wiederum, daß das DULONG-PETITsche Gesetz bei weitem nicht ausreicht, um die Beobachtungen darzustellen.

Dagegen glaubte VIOLLE[9] das DULONG-PETITsche Gesetz mit einer gewissen Modifikation noch halten zu können, obwohl ja die Form des Gesetzes selbst zeigt, daß es höchstens eine empirische, aber keine rationelle Formel ist. VIOLLE maß nämlich die Wärmestrahlung von glühendem Platin (und zwar der roten Strahlen) zwischen den Temperaturen 880° und 1775° und erhielt folgende Zahlen für die Intensität E der ausgestrahlten Wärme.

Temperatur	E	Temperatur	E
800°	0,108	1400°	100
900	0,475	1500	194
1000	1,82	1600	327
1100	6,10	1700	481
1200	17,8	1775	587
1300	45,2		

[1] J. ERICSSON, Contributions to the Centennial exhibition 1872, p. 49; Nature **6.** 106. 1872. — [2] J. STEFAN, Wien. Ber. **79.** II. 429. 1879. — [3] DONALD MACFARLANE, Proc. Roy. Soc. **32.** 465. 1875. — [4] S. P. LANGLEY, Nat. Acad. of Philadelphia Oct. 1876. — [5] Rep. Brit. Ass. 1873. p. 461. — [6] F. ROSETTI, Real. Acc. dei Lincei (3) **2.** 64. 1878, gekrönte Preisschrift. — [7] S. HAUGHTON, Proc. Roy. Dublin Soc. (2) II. **6.** 417. 1880. — [8] J. L. SORET, Arch. sc. phys. nat. (3) **1.** 86. 1879. — [9] J. VIOLLE, C. R. **88.** 171. 1879.

Digitized by Google

Diese Beobachtungen lassen sich darstellen durch

$$\log E = -8{,}244929 + 0{,}011475\,t - 0{,}000002969\,t^2 \quad .$$

Die Formel $E = A\,a^t$, worin a nach DULONG und PETIT eine Konstante 1,077 sein soll, gilt für diese Beobachtungen nur, wenn $\log a = m - n\,t$, also $a = \alpha\,e^{-nt}$ gesetzt wird, worin $m = 0{,}011475$, $n = 0{,}000002969$ ist. Es wird dann a bei

800°	$a = 1{,}0233$	1500°	$a = 1{,}0163$
1000	$a = 1{,}0198$	1775	$a = 1{,}0144$.

In einer folgenden Arbeit bestimmte VIOLLE[1] die Intensität der Strahlung für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektrums und fand weder die DULONG-PETITsche Formel noch die gleich zu erwähnende Formel von STEFAN gültig. Er stellte vielmehr für seine Beobachtung zuerst eine Formel auf von der Form

$$E = m\,T^3(1 + \varepsilon\,\alpha^{-T})^T \quad ,$$

worin T die absolute Temperatur, m, ε, α Konstanten sind. In einer weiteren Abhandlung[2] dagegen zeigte er, daß sich seine Beobachtungen darstellen lassen durch

$$E = m\,T\,b^{T^2}\,a^T \quad ,$$

wo m ein konstanter Koeffizient, b die Zahl 0,9999938, $a = 1{,}03550 - 13\,\lambda$ ist und λ die Wellenlänge bedeutet. Diese Formel stellt also nach ihm nicht bloß die Gesamtstrahlung, sondern auch die Strahlung für die verschiedenen Wellenlängen dar. Die beobachteten Werte, denen diese Formel genügt, zusammen mit den nach dieser Formel berechneten sind folgende:

I. $\lambda = 656\,(a = 1{,}02713)$.

t	E beob.	E ber.	t	E beob.	E ber.
775°	—	—	1500°	161	161,7
954	1	1	1775	507	507
1045	3,0	2,7			

II. $\lambda = 589{,}2\,(a = 1{,}02772)$.

t	E beob.	E ber.	t	E beob.	E ber.
775°	0,04	—	1500°	219	219
954	1	1	1775	807	805
1045	3,2	2,8			

III. $\lambda = 535\,(a = 1{,}02838)$.

t	E beob.	E ber.	t	E beob.	E ber.
775°	—	—	1500°	311	315
954	1	1	1775	1371	1377
1045	3,4	3,1			

[1] J. VIOLLE, C. R. **92**. 866. 1881. — [2] J. VIOLLE, ibid. **92**. 1204. 1881.

Digitized by Google

IV. $\lambda = 482\,(a = 1{,}02935)$.

t	E beob.	E ber.	t	E beob.	E ber.
775°	—	—	1500°	142	143
954	—	—	1775	807	812,7
1054	1	1			

Die Experimente von DULONG und PETIT lassen sich auch mit dieser Formel darstellen, wenn man $a = 1{,}01161$ setzt. In einer weiteren Arbeit bestimmt VIOLLE[1] die Strahlung im Ultraroten eines glühenden Platindrahtes und findet bei:

$$T = 1000 \quad 1200 \quad 1400 \quad 1600^0$$

$$\text{die Intensität } E = \quad 1 \quad 1{,}85 \quad 2{,}47 \quad 2{,}91 \quad .$$

VIOLLE[2] hat auch mit der Thermosäule die Gesamtstrahlung von erstarrendem Silber gemessen, in relativem Maße, um zu erkennen, ob sie während des Erstarrens konstant bleibt. In der Tat war sie ziemlich konstant. In Zwischenzeiten von je $^1/_2$ Minute erhielt er die Zahlen:

94 93,5 93 93 93 93 92,5 93 93 92 91 91,5 96 90 90
90 90 89,5 92 92 .

In einer späteren Arbeit[3] bestimmte er das Verhältnis der Gesamtstrahlung des schmelzenden Platins zu der des schmelzenden Silbers und fand das Verhältnis

$$\frac{\text{Intensität der Strahlung von schmelzendem Platin}}{\text{Intensität der Strahlung von schmelzendem Silber}} = 54 \quad ,$$

eine Bestimmung, die für die folgenden Erörterungen wichtig ist.

b) Das Gesetz von STEFAN über die Gesamtstrahlung.

136. Eine sehr wichtige und interessante Untersuchung über das Gesetz der Gesamtstrahlung publizierte STEFAN[4] im Jahre 1879. Er zeigte nämlich, daß sich sämtliche bis dahin publizierte Versuche, wenn man sie kritisch behandelt, zusammenfassen lassen in der Aussage, daß die von einem Körper ausgestrahlte Wärmemenge proportional ist der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur. Bezeichnet Σ die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit ausgestrahlte Wärmemenge, so ist

$$\Sigma = \sigma T^4 \quad ,$$

wo σ eine von der Natur des Körpers allein abhängige Konstante, die Emissionskonstante ist.

STEFAN kam nach seiner Angabe auf diese Formel dadurch, daß TYNDALL gefunden hatte, daß die Strahlung eines glühenden Platindrahtes, wenn er von der schwachen Rotglut (etwa 525°) zur hellen Weißglut (etwa 1200°) gebracht wurde, von 10,4 bis 122, also um das 11,7 fache zunahm. Das Verhältnis der absoluten Temperaturen 273 + 1200 und 273 + 525 gibt in der vierten Potenz 11,6.

Er prüfte nun dieses Gesetz an den Beobachtungen von DULONG und PETIT. Als das Thermometer die in der ersten Reihe stehenden Temperaturen hatte und in einer Hülle von 0° sich abkühlte, zeigte es nach den Beobachtungen die in der zweiten Reihe stehenden Abkühlungsgeschwindigkeiten. Berechnet man diese nach dem Gesetz der vierten Potenzen, so erhält man die in der dritten Reihe stehenden Zahlen:

---

[1] J. VIOLLE, Journ. de phys. (3) **1**. 298. 1893. — [2] J. VIOLLE, C. R. **96**. 1033. 1883. — [3] J. VIOLLE, ibid. **105**. 163. 1883. — [4] J. STEFAN, Wien. Ber. **79**. (2) 391. 1879.

Digitized by Google

Tempe-ratur	Abkühlungsgeschwindigkeiten beobachtet	berechnet	Tempe-ratur	Abkühlungsgeschwindigkeiten beobachtet	berechnet
80°	1,74	1,66	180°	6,16	6,09
100	2,30	2,30	200	7,40	7,42
120	3,02	3,05	220	8,81	8,92
140	3,88	3,92	240	10,69	10,62
160	4,89	4,93			

Die Berechnung liefert ebenso gute Resultate, wie die nach dem Gesetz von DULONG und PETIT.

STEFAN zeigte ferner, daß und wie die Versuche von DULONG und PETIT wegen der Wärmeleitung zu korrigieren seien und daß diese Korrektur bei den Versuchen mit versilbertem Thermometer so viel ausmacht, daß diese letzteren für Strahlungsversuche gar nicht zu brauchen sind. Ebenso zeigte er, daß seine Formel sich den Versuchen von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS ebensogut, oder sogar besser anschließt, als die von DULONG und PETIT.

Die oben (p. 368) erwähnten Versuche von DRAPER zeigen ebenfalls angenäherte Übereinstimmung mit dem Gesetz der vierten Potenzen. Denn es geben diese Versuche, wie oben erwähnt, das Verhältnis der ausgestrahlten Wärmemengen bei 800, 1200, 1600° wie 1:5:16 und eben dasselbe Verhältnis besteht zwischen den Zahlen:

$$(1073)^4 : (1473)^4 : (1873)^4 \quad ,$$

während nach DULONG und PETIT diese Verhältnisse werden müßten:

$$1 : 21{,}5 : 462{,}2 \; .$$

Das STEFANsche Gesetz gab also für alle bis dahin beobachteten Strahlungsgrößen einen einfachen Zusammenhang, und es war zunächst zu prüfen, wie sich dieses Gesetz nun exakten Versuchen gegenüber bewähren würde.

137. Das STEFANsche Gesetz läßt sich, wie BOLTZMANN[1] gezeigt hat, theoretisch aus der elektromagnetischen Lichttheorie und dem zweiten Hauptsatze begründen, aber nur für den schwarzen Körper, nicht für einen beliebigen Körper.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie übt die elektromagnetische Strahlung — welche nichts anderes ist als die Wärmestrahlung — an jeder Stelle einen Druck normal auf die Flächeneinheit aus, welcher gleich ist der in der Volumeinheit vorhandenen elektromagnetischen Energie.

Wenn man solche Drucke nicht annimmt, so kommt man, wie BARTOLI[2] gezeigt hat, zu einem Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz, indem man einen Kreisprozeß konstruieren könnte, bei welchem man durch Wärmestrahlung nur Wärme von niederer Temperatur zu höherer bringen würde, ohne eine kompensierende Arbeitsleistung. Wenn aber diese elektromagnetischen Drucke existieren, so wird gegen diese eben die kompensierende Arbeit geleistet. Diese Betrachtung von BARTOLI benutzt nun BOLTZMANN, um quantitative Resultate zu erhalten. Dabei wendet er, wie in der Thermodynamik üblich ist, den zweiten Hauptsatz in Form einer Gleichung an, er betrachtet also einen umkehrbaren Prozeß, den er mit Hilfe der Wärmestrahlnng ausführt, also einen Prozeß, der aus lauter Gleichgewichtszuständen gebildet ist. Der Prozeß also und die daraus abgeleitete Folgerung bezieht sich auf die strahlende Energie im Gleichgewichtszustand, d. h. auf die Strahlung des schwarzen Körpers.

[1] L. BOLTZMANN, WIED. Ann. **22.** 291. 1884. — [2] A. BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore, Florenz bei Le Monnier 1876.

Digitized by Google

Die Betrachtung von BOLTZMANN läßt sich folgendermaßen darstellen:

In einem Hohlzylinder von absolut schwarzer, Wärme nicht durchlassender, Umhüllung sei ein ebensolcher Stempel S verschiebbar. Derselbe habe, ebenso wie die Basis B des Zylinders den Flächeninhalt 1 und die Temperatur T. Der Stempel befinde sich in dem Abstand x von der Basis. In jedem Raume ist infolge der Wärmestrahlung Energie vorhanden. Diese Energie sei pro Volumeneinheit $\psi(T)$, so ist die in dem Raume zwischen B und S vorhandene Strahlungsenergie

$$U = x\,\psi(T) \quad .$$

Nun werde durch Zufuhr einer Wärmemenge dQ die Temperatur der Basis und des Stempels, sowie des Mantels um dT vergrößert. Dann kann der Stempel vermöge der auf ihn wirkenden erhöhten Druckkräfte nicht an seiner Stelle bleiben, sondern muß sich um dx verschieben. Das System von B bis S hat also nun durch die Wärmezufuhr einen Zuwachs an Energie bekommen, welcher ist

$$dU = d[x\,\psi(T)] \quad .$$

Zugleich haben aber die Strahlungsdrucke eine gewisse Arbeit δA geleistet. Es sei $p = f(T)$ der hier in Betracht kommende Druck. Dann ist diese Arbeit

$$\delta A = f(T)\,dx$$

und die ganze zugeführte Wärmemenge δQ ist

$$\delta Q = d[x\,\psi(T)] + f(T)\,dx$$
$$= [\psi(T) + f(T)]\,dx + x\frac{d\psi}{dT}\,dT \quad .$$

Was den Druck $p = f(T)$ betrifft, so nimmt BOLTZMANN an und das ist das Charakteristische des Beweises, daß, wie in der Gastheorie, die Strahlung nach jeder der drei Koordinatenachsen mit $^1/_3$ ihres Wertes drückt. Es ist dann also

$$f(T) = \tfrac{1}{3}\psi(T)$$

und die obige Gleichung wird

$$\delta Q = \tfrac{4}{3}\psi\,dx + x\frac{d\psi}{dT}\,dT \quad .$$

Nach dem zweiten Hauptsatz muß dann, wenn S die Entropie des Systems ist

$$\tfrac{4}{3}\frac{1}{T}\psi = \frac{\partial S}{\partial x} \qquad \frac{x}{T}\frac{d\psi}{dT} = \frac{\partial S}{\partial T}$$

sein, also

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\tfrac{4}{3}\frac{\psi}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{d\psi}{dT}$$

oder

$$\frac{d\psi}{\psi} = 4\frac{dT}{T} \qquad \psi = \sigma T^4$$

das STEFANsche Gesetz.[1]

138. Noch bevor man eingesehen hatte, daß das STEFANsche Gesetz theoretisch begründet ist, wenn auch nur für den schwarzen Körper, hat H. F. WEBER[2] ein allgemeines Gesetz aufgestellt, welches die Abhängigkeit der Strahlung eines be-

[1] S. darüber auch B. GALITZINE, WIED. Ann. 47. 479. 1892. — [2] H. F. WEBER, Berl. Akad. d. Wiss. 1888. p. 565.

Digitized by Google

liebigen Körpers von der Temperatur und Wellenlänge darstellen soll. Auf dieses allgemeine Gesetz kommen wir unten zu sprechen. Es läßt sich aus diesem aber auch ein Gesetz für die Gesamtstrahlung entnehmen und dieses lautet

$$\Sigma = C T e^{a T} \quad .$$

C ist eine für jeden Körper bestimmte Konstante, die Konstante der Gesamtstrahlung. Die Formel hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der oben Nr. 135 angeführten Formel von VIOLLE.

c) Versuche zur Prüfung des STEFANschen Strahlungsgesetzes vor Realisierung des schwarzen Körpers.

139. Die erste Probe auf die Gültigkeit des STEFANschen Gesetzes wurde von GRAETZ[1] angestellt, welcher die Abkühlung eines Thermometers in einer Hülle, die bei drei Versuchsreihen auf 0°, 100°, 182,7° gehalten war, bestimmte, wobei die Wärmeleitung durch bis auf das Äußerste fortgesetztes Evakuieren beseitigt war. Bei Anwendung der Formel

$$\Sigma = \sigma T^4$$

ergaben sich die Werte von σ in den drei Reihen zu:

$$\sigma = 1{,}086 , \quad 1{,}057 , \quad 1{,}085 \cdot 10^{-12} \quad .$$

Die drei Beobachtungsreihen liefern also drei Werte von σ, die bis auf 2,7 % übereinstimmen, und zeigen dadurch eine recht gute Bestätigung des STEFANschen Gesetzes. Nach dem Gesetz von DULONG und PETIT berechnet, gaben die drei Reihen für den Faktor m in der Formel:

$$\Sigma = m\, a^t$$

die drei Werte 0,01253, 0,01381, 0,01353, die um 10 % voneinander abweichen, also das DULONG-PETITsche Gesetz auch für so niedrige Temperatur als ungültig nachweisen. Auch das WEBERsche Gesetz stellt, wie GRAETZ[2] später zeigte, seine Versuche bedeutend schlechter dar, als das STEFANsche Gesetz. Berechnet man nämlich aus den drei Beobachtungsreihen die Konstante C für das WEBERsche Gesetz

$$\Sigma = C T e^{a T} \quad ,$$

so findet man

$$C_1 = 1{,}369 \cdot 10^{-5} \qquad C_2 = 1{,}733 \cdot 10^{-5} \qquad C_3 = 2{,}000 \cdot 10^{-5} \quad .$$

Die drei Werte, die gleich sein sollen, weichen also um 30 % voneinander ab.

Aus seinen Versuchen konnte GRAETZ unter Zugrundelegung des STEFANschen Gesetzes zum ersten Male das absolute Emissionsvermögen eines Körpers, des Glases, bestimmen.

Der Faktor σ ist nämlich diejenige Wärmemenge, welche von einem Quadratzentimeter einer Substanz von $-272°$ C in einer Sekunde gegen einen Raum von der absoluten Temperatur 0 ($-273°$ C) ausgestrahlt wird. Aus den Beobachtungen ergab sich für Glas:

$$\sigma = 1{,}0846 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Sekunden}} \quad .$$

Der Wert von σ vergrößert sich, wie KURLBAUM[3] später zeigte, wenn man einen wirklich schwarzen Körper untersucht (s. unten Nr. 156).

[1] L. GRAETZ, WIED. Ann. **11**. 913. 1880. — [2] L. GRAETZ, ibid. **36**. 857. 1889; s. a. W. FERREL, SILL. Journ. (3) **39**. 132. 1890. Für niedrige Temperaturen findet P. GOUNER, Phys. Ztschr. **3**. 305. 1903, das WEBERsche Gesetz sehr geeignet. — [3] F. KURLBAUM, WIED. Ann. **65**. 758. 1898.

Digitized by Google

140. Eine Reihe von Beobachtern haben die Wärmestrahlung dadurch gemessen, daß sie einen Draht galvanisch zum Glühen brachten, innerhalb einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Hülle, die abgegebene Wärmemenge aus Spannung und Stromstärke berechneten und die Temperatur des Drahtes aus dem Widerstand ermittelten. Solche Versuche liegen, abgesehen von ungenauen älteren, zunächst vor von RIVIÈRE.[1] Er wandte einen Platindraht von $^1/_{10}$ mm Durchmesser an in einem Glaszylinder von 170 cm Durchmesser, dessen Oberfläche auf 17,3° durch fließendes Wasser gehalten wurde. Seine Beobachtungen, die bis zur Temperatur 1000° gehen, bestätigen weder das DULONG- und PETITsche noch das Gesetz von ROSETTI $Q = n\,T^2(T - d)$. Sie stimmen auch nicht mit dem STEFANschen Gesetz überein, welches in der Tat für die Emission des Platins nicht gilt.

Eine Prüfung des STEFANschen Strahlungsgesetzes nahm SCHNEEBELI[2] mittels des Bolometers vor. Er ließ zunächst die Strahlung ausgehen von der versilberten Fläche eines Kupferbleches, das auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde, deren Höhe durch ein eingestecktes Thermometer gemessen wurde.

Bezeichnet T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, T_0 die des Bolometers, Σ die ausgestrahlte Wärmemenge, so ergab sich folgende Reihe:

$$T = 423 \quad 473 \quad 523 \quad 553 \quad 683^0$$

$$\frac{T^4 - T_0^4}{\Sigma} = 39{,}7 \quad 37{,}7 \quad 37{,}1 \quad 37{,}4 \quad 36{,}0 \quad .$$

Nach dem STEFANschen Gesetze muß $(T^4 - T_0^4)/\Sigma$ konstant sein. Weitere Versuche wurden so angestellt, daß als strahlende Fläche ein Luftthermometergefäß aus Porzellan angewandt wurde, das in einem PERROTschen doppelwandigen Ofen sich befand. Man konnte so die Temperatur direkt messen und durch das Bolometer, das passend vor verschließbaren Öffnungen angebracht war, die ausgestrahlte Wärmemenge. Es ergab sich so:

$$T = 397 \quad 586 \quad 719 \quad 853 \quad 1007^0$$

$$\frac{T^4 - T_0^4}{\Sigma} = 9{,}2 \quad 10{,}2 \quad 10{,}5 \quad 10{,}9 \quad 10{,}6 \quad .$$

Die Temperaturen konnten bis zu 1677° gesteigert werden. Das STEFANsche Gesetz zeigt sich also im wesentlichen bestätigt. SCHNEEBELIS Anordnung war, ohne daß er es beabsichtigte, im wesentlichen so, daß er die Strahlung des schwarzen Körpers messen konnte.

WILLIAM SIEMENS[3] machte ähnliche Versuche wie RIVIÈRE, wobei allerdings die Wärmeleitung nicht vermieden war, ebenso ABNEY und FESTING[4], die aber leider keine brauchbaren Temperaturangaben enthalten.

Versuche von BOTTOMLEY[5] erstreckten sich ebenso auf die Strahlung eines blanken Platindrahtes, ohne daß sie deutliche Bestätigung des STEFANschen Ge-

---

[1] CH. RIVIÈRE, C. R. **95.** 452. 1882. — [2] H. SCHNEEBELI, WIED. Ann. **22.** 432. 1884. — [3] WILLIAM SIEMENS, Proc. Roy. Soc. Lond. **35.** 166. 1883; Rep. Brit. Ass. Southport 1883. p. 427. — [4] W. ABNEY u. R. FESTING, Phil. Mag. (5) **16.** 224. 1883; Proc. Roy. Soc. Lond. **37.** 157. 1884. — [5] S. J. BOTTOMLEY, Rep. Brit. Ass. 1884. p. 623; Proc. Roy. Soc. Lond. **42.** 357. 1887; Phil. Trans. **687.** 429. 1887. S. J. BOTTOMLEY (Phil. Trans. Lond. **184.** 591. 1893) hat auch nach der Abkühlungsmethode die Strahlung untersucht und zwar strahlte eine Kupferkugel von 8 cm Durchmesser gegen eine hohle Kupferkugel von 10 cm innerem Durchmesser. Die strahlende Kugel wurde zuerst geschwärzt, dann versilbert und hoch poliert. Pro Grad Temperaturüberschuß der strahlenden Kugel gegen die Hülle war im ersten Falle die Wärmeabgabe pro cm² und Sekunde $3 \cdot 10^{-4}$ cal., im zweiten Falle $7 \cdot 10^{-5}$. Das Emissionsvermögen wächst mit der Temperatur. Ferner J. T. BOTTOMLEY, Phil. Mag. (6) **4.** 560. 1902. Siehe auch für tiefe Temperaturen ähnlich COMPAN, C. R. **133.** 813. 1901.

Digitized by Google

setzes gaben. Später haben BOTTOMLEY und BEATTIE[1] das Verhältnis der Strahlung eines berußten Platindrahtes zu der eines blanken Σ_r/Σ_p bestimmt und fanden bei verschiedenen Temperaturen dafür Werte zwischen 4 und 5, nämlich

$$\text{bei } t = 150 \quad 250 \quad 350 \quad 450 \quad 550 \quad 650 \quad 750^0$$
$$\frac{\Sigma_r}{\Sigma_p} = 4{,}71 \quad 5{,}1 \quad 5{,}0 \quad 4{,}9 \quad 4{,}6 \quad 4{,}2 \quad 4{,}0 \; .$$

In ganz derselben Weise hat SCHLEIERMACHER[2] Versuche angestellt, zunächst über die Strahlung eines Platindrahtes und eines mit Kupferoxyd bedeckten Drahtes bis zu den absoluten Temperaturen von ca. 1100—1200°, dann speziell über die Strahlung bei niederen Temperaturen[3] bis ca. 500° von Platindrähten, und endlich gelegentlich[4] über die Strahlung von Nickeldrähten bei niederen Temperaturen bis zu 500° (absolut). Sein Resultat ist, daß das STEFANsche Gesetz nicht genau erfüllt ist, und daß auch durch das WEBERsche Gesetz (s. o.) die Beobachtungen selbst bei niederen Temperaturen nicht besonders dargestellt werden.

Einwände gegen die Bestimmung der ausgestrahlten Wärme durch solche Messungen an galvanisch glühenden Drähten wurden von GRAETZ[5] erhoben, weil die Drähte dabei zerstäuben, so daß ihre Ausstrahlung größer erscheint als sie ist. Die Berechtigung dieses Einwands wurde von TUMLIRZ und KLUG[6] experimentell gezeigt.[7]

PASCHEN[8] hat die Gesamtstrahlung von glühendem Platin mittels des Bolometers gemessen. Zwei übereinander gelegte Platinbleche wurden durch den Strom erhitzt. Zwischen ihnen befand sich zur Messung der Temperatur ein geeichtes Thermoelement.

Seine Resultate stimmen weder mit der STEFANschen Formel, noch mit der von WEBER, noch mit der von ROSETTI. Sie haben auch einen ganz anderen Verlauf als die von SCHNEEBELI einerseits, und von BOTTOMLEY und SCHLEIERMACHER andererseits. Das Emissionsvermögen des Platins ist eben nicht das eines schwarzen Körpers. In der Tat, als PASCHEN sein Platinblech berußte, erhielt er Zahlen, welche sich dem STEFANschen Gesetz besser anschlossen.

Sorgfältige Versuche, die EDLER[9] angestellt hat, ergaben erhebliche Abweichungen von dem WEBERschen Gesetz, aber auch nach seiner Auffassung ziemliche Abweichungen von dem STEFANschen Gesetz. EDLER benutzte als strahlenden Körper ein breites Thermoelement, dessen strahlende Fläche mit Ruß, oder Zinkweiß, oder Eisenoxyd bedeckt war. Man konnte dadurch die Temperatur des strahlenden Körpers leicht messen. Das bestrahlte Meßinstrument bestand aus einer Thermosäule. Die Temperatur des strahlenden Körpers variierte zwischen Zimmertemperatur und ca. 450° C. Es ergaben sich folgende Beobachtungen für Eisenoxyd mit dem Apparat, der höhere Temperaturen anzuwenden gestattet. Darin bedeutet t die Temperaturdifferenz zwischen strahlendem und bestrahltem Körper, Σ die ausgestrahlte Wärmemenge in beliebigem Maße, σ die Konstante des STEFANschen Gesetzes:

$$\sigma = \frac{\Sigma}{T^4 - T_0^4} \quad ,$$

[1] S. J. BOTTOMLEY u. J. C. BEATTIE, Proc. Roy. Soc. **66**. 269. 1900. — [2] A. SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. **26**. 287. 1885. — [3] A. SCHLEIERMACHER, ibid. **34**. 630. 1888. — [4] A. SCHLEIERMACHER, ibid. **36**. 349. 1889. — [5] L. GRAETZ, ibid. **45**. 302. 1892. — [6] O. TUMLIRZ u. A. KRUG, Wien. Ber. (2) **97**. 1521. 1888. — [7] S. auch W. FERREL, SILL. Journ. (3) **39**. 137. 1890. PETAVEL (Proc. Roy. Soc. **63**. 403. 1898; Beibl. **22**. 839. 1898; **25**. 511. 1901) untersuchte bolometrisch die Wärmeabgabe eines Platindrahtes in einer Röhre, die mit Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf gefüllt war und steigerte die Temperatur des Platindrahtes bis zum Schmelzpunkt 1779° C. Seine Versuche geben die Emission des Platins in engem Anschluß an die Formel von H. F. WEBER, während sie mit denen von DULONG-PETIT, STEEAN und ROSETTI nicht im Einklang stehen. — [8] F. PASCHEN, WIED. Ann. **49**. 50. 1893. — [9] J. EDLER, ibid. **40**. 531. 1890.

Digitized by Google

C die Konstante des WEBERschen Gesetzes:

$$C = \frac{\Sigma}{T e^{aT} - T_0 e^{aT_0}} \quad .$$

Eisenoxyd.

t	Σ	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$	t	Σ	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$
52,4	233	3,64	4,95	345,4	6002	3,95	7,02
110,2	652	3,65	5,46	412,7	9722	4,21	7,48
176,9	1429	3,65	5,94	434,6	11519	4,39	7,69
232,6	2456	3,71	6,33	443,5	11867	4,40	7,70
291,2	4017	3,86	6,79				

Für Ruß und Zinkweiß wurden die Versuche nicht auf so hohe Temperaturen ausgedehnt. Einige Versuchsreihen sind folgende:

Ruß.

t	Σ	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$	t	Σ	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$
7,9	41	5,11	4,50	103,4	819	5,12	7,69
20,9	118	4,94	6,44	128,2	1223	5,26	8,05
35,0	208	5,07	6,79	142,1	1467	5,28	8,30
59,6	401	5,08	7,11	158,8	1775	5,36	8,51
77,9	573	5,07	7,32	174,4	2121	—	8,80

Zinkweiß.

t	Σ	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$	t	Σ	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$
16,0	73	4,38	5,73	125,5	897	4,02	6,18
40,6	193	4,05	5,42	134,0	984	3,92	6,18
63,9	344	4,08	5,70	163,2	1367	3,96	6,38
84,6	498	4,03	5,83	177,4	1585	3,97	6,49
96,7	587	3,98	5,88	194,0	1875	3,99	6,62

Im ganzen zeigen die Versuche doch eine bemerkenswert geringe Änderung von σ, die namentlich beim Zinkweiß, bald in abnehmendem, bald in zunehmendem Sinne vor sich geht, so daß man kaum dem Verfasser zustimmen dürfte, daß die Versuche gegen das STEFANsche Gesetz sprechen.[1]

141. Alle diese Versuche und manche andere, welche weiter unten bei der Emission der einzelnen Körper besprochen werden, geben keine genaue, wohl aber in vielen Fällen eine angenäherte Bestätigung des STEFANschen Gesetzes.

Schon in der ersten Auflage dieses Werkes (1896) bin ich der damals herrschenden Meinung entgegengetreten, daß für alle Körper sich das gleiche Strahlungsgesetz ergeben müsse. Ich habe vielmehr ausdrücklich, lange bevor diese Anschauung, wie jetzt, Gemeingut geworden war, behauptet, daß das STEFANsche Gesetz nur für den schwarzen Körper Gültigkeit haben müsse, nicht für jeden beliebigen Körper. Die Worte aus der ersten Auflage dieses Werkes stelle ich wieder hierher:

[1] Die Versuche von W. LE CONTE STEVENS (SILL. Journ. (3) **44.** 431. 1892) sind zu unkritisch angestellt, um für oder gegen irgend ein Strahlungsgesetz ins Feld geführt zu werden. Eine kritische Bearbeitung der verschiedenen Beobachtungen und eigene Versuche gibt C. TERESCHIN, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **29.** 169. 1897; **30.** 15. 1898.

Digitized by Google

„Übrigens ist die Annahme, daß sich das Emissionsvermögen eines beliebigen Körpers allein als eine einfache Funktion der Temperatur darstellen läßt, durch nichts begründet. Das KIRCHHOFFsche Gesetz läßt nur vermuten, daß das Verhältnis der Emission E zur Absorption A eine einfache Funktion der Temperatur sei, weil eben E/A eine für alle Körper (nicht bloß für feste Körper, sondern auch für Dämpfe und Gase) identische Funktion der Temperatur sein muß, nämlich gleich der Funktion, die das Emissionsvermögen eines vollkommen schwarzen Körpers darstellt. Abweichungen also, die von dem STEFANschen Gesetz gefunden wurden, selbst wenn sie begründet sind, beziehen sich nur auf E, nicht auf E/A, da man nicht annehmen kann, daß die untersuchten Körper schwarze Körper seien. Es kann in verschiedenfacher Weise $E = \varphi(T)$, $A = \psi(T)$ sein, so daß $E/A = \sigma T^4$ wird (etwa $E = \varphi(T) \cdot T^4$, $A = \varphi(T)$ u. s. w.)."

Die Versuche an dem schwarzen Körper, über welche unten gesprochen werden wird, haben in der Tat das STEFANsche Gesetz in weiten Grenzen bestätigt.

C. Die spektrale Energie der Strahlung des schwarzen Körpers.

a) Das WIENsche Verschiebungsgesetz.

142. Das STEFANsche Gesetz ist nicht das einzige, welches man theoretisch über die schwarze Strahlung aus der Thermodynamik herleiten kann. Ein zweites Gesetz ist von W. WIEN[1] durch interessante Betrachtungen hergeleitet. Es wird allgemein als Verschiebungsgesetz bezeichnet.

Die Strahlungsenergie, die in einem Raume mit vollkommen spiegelnden Wänden enthalten und durch die Wände in den Raum eingeschlossen ist, hat eine gewisse Strahlungsdichte, welche gleich der Energie, dividiert durch das Volumen ist. Bei irgend einer bestimmten Temperatur ist in dieser Strahlung Gleichgewicht zwischen den einzelnen Strahlenarten von verschiedener Wellenlänge vorhanden, wenn die Intensitäten der einzelnen Wellenlängen derartige Größe haben, wie es der Strahlung des schwarzen Körpers bei dieser Temperatur entspricht. Läßt man nun diese Strahlung, ohne Zufuhr neuer Wärme, also adiabatisch Arbeit leisten, oder führt man ihr von außen adiabatisch Arbeit zu, etwa indem man die spiegelnden Wände gegen die Drucke verschiebt, so muß sich die Temperatur der Strahlung ändern, im ersten Falle abnehmen, im zweiten Falle zunehmen. Zugleich muß sich aber die Farbe jeder einzelnen Strahlung ändern und zwar nach dem DOPPLERschen Prinzip, da die Zurückwerfung der Strahlen jetzt nicht mehr an ruhenden, sondern an bewegten Spiegeln stattfindet. Ist v die Geschwindigkeit des bewegten Spiegels, c die Lichtgeschwindigkeit, ist ferner der Winkel, unter welchem ein Strahl auf den Spiegel fällt, nahezu ein rechter, so wird bei einmaliger Reflexion aus der Wellenlänge λ jetzt die Wellenlänge

$$\lambda_1 = \lambda \frac{c + 2v}{c} \quad .$$

Wenn der Spiegel den Abstand x von der gegenüberliegenden Wand hat und sich um dx verschiebt, so wird ein Strahl an diesem Spiegel n mal zurückgeworfen, wo

$$n = \frac{dx}{2x} \frac{c}{v}$$

ist. Daher wird die Wellenlänge bei einer Verschiebung des Spiegels um dx

$$\lambda_n = \lambda e^{\frac{dx}{x}} = \left(1 + \frac{dx}{x}\right) \lambda \quad .$$

[1] W. WIEN, Berl. Ber. 9. Febr. 1893; WIED. Ann. **52.** 156. 1894.

Digitized by Google

Setzen wir $\lambda_n = \lambda + d\lambda$, so ist

$$d\lambda = \frac{dx}{x}\lambda \qquad \lambda = b\cdot x \quad ,$$

wo b eine Konstante ist. Für die ursprüngliche Entfernung $x = a$ sei $\lambda = \lambda_0$, also ist

$$\lambda = \frac{x}{a}\lambda_0 \quad .$$

Andererseits stehen die Temperaturen der Strahlung, worüber die Originalabhandlung nachzusehen ist, vor und nach der Ausführung des adiabatischen Prozesses T_0 und T in der Beziehung, daß

$$T = \frac{a}{x}T_0$$

ist. Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$T\lambda = T_0\lambda_0 \quad .$$

Diese Gleichung enthält das Verschiebungsgesetz. Sie sagt aus, daß bei schwarzer Strahlung von verschiedener Temperatur das Verhältnis entsprechender Wellenlängen umgekehrt gleich dem Verhältnis der Temperaturen ist. Daraus folgt unter anderem, daß die zu einer bestimmten Farbe gehörende Energie auch nach der Veränderung zu der veränderten Farbe gehört. Als Spezialfall folgt daraus, daß das Maximum der Energie, welches bei einer Temperatur T_0 des schwarzen Körpers etwa bei einer Wellenlänge λ_m^0 liegt, bei einer anderen Temperatur T bei einer Wellenlänge λ_m liegt, so daß

$$\lambda_m T = \lambda_m^0 T_0$$

ist.

Dieses Gesetz kann man nun mit dem STEFAN-BOLTZMANNschen kombinieren. Ein schmaler Spektralbezirk habe vor der Temperaturänderung die Grenzen

$$\lambda_0 \quad \text{und} \quad \lambda_0 + d\lambda_0 \quad .$$

Die neuen Grenzen liegen bei

$$\lambda = \lambda_0\frac{T_0}{T} \quad \text{und} \quad \lambda + d\lambda = (\lambda_0 + d\lambda_0)\frac{T_0}{T} \quad ,$$

also

$$d\lambda = d\lambda_0\frac{T_0}{T} \quad .$$

Ist φ_0 die Dichtigkeit der Energie dieser Strahlung bei der Temperatur T_0, so ist nach dem STEFANschen Gesetz bei der Temperatur T

$$\varphi = \varphi_0\frac{T^4}{T_0^4} \quad ,$$

da jeder Strahlenbezirk unabhängig von anderen ist und seine Energie dieser Gleichung entsprechend ändern muß.

Sind nun ψ_0 und ψ die Dichtigkeiten der Gesamtstrahlung, so ist auch

$$\psi = \psi_0\frac{T^4}{T_0^4} \quad .$$

Andererseits ist

$$\psi_0 = \int_0^\infty \varphi_0\, d\lambda_0$$

Digitized by Google

und

$$\psi = \int_0^\infty \varphi \, d\lambda \quad .$$

Da nun

$$\varphi = \varphi_0 \frac{T^4}{T_0^4}$$

und

$$d\lambda_0 = d\lambda \frac{T}{T_0}$$

ist, so ist also

$$\psi_0 = \int_0^\infty \varphi_0 \frac{T}{T_0} d\lambda$$

und daher

$$\psi = \int_0^\infty \varphi_0 \frac{T^5}{T_0} d\lambda = \frac{T^5}{T_0^5} \int \varphi_0 \, d\lambda \quad .$$

Jeder bestimmten Farbe λ_0 entspricht nach der Änderung eine neue Farbe λ. Da $d\lambda$ wie $d\lambda_0$ alle Werte von Null bis ∞ durchlaufen muß, so ist die Energiedichtigkeit der Wellenlänge λ

$$\varphi = \frac{T^5}{T_0^5} \varphi_0 \quad .$$

Dabei ist φ_0 eine Funktion von λT, also ist auch die **Energie** eines schwarzen Körpers

$$e = T^5 \varphi(\lambda T) \quad .$$

Die Energie eines Spektralstreifens von der Wellenlänge λ hängt von der Temperatur so ab, daß sie das Produkt von T^5 und eine Funktion des Produkts λT ist. Daraus folgt erstens das STEFANsche Gesetz für die Gesamtstrahlung. Denn es ist

$$S = \int_0^\infty e \, d\lambda = \int_0^\infty T^5 \varphi(T\lambda) \, d\lambda \quad .$$

Setzen wir $T\lambda = a$, also

$$\lambda = \frac{a}{T} \quad , \qquad d\lambda = -\frac{a}{T^2} dT \quad ,$$

so wird

$$S = -\int_0^\infty T^3 a \, \varphi(a) \, dT$$

$$= \sigma T^4 \quad ,$$

welches das STEFANsche Gesetz ist.

Wendet man das WIENsche Gesetz speziell für denjenigen Teil des Spektrums an, in welchem (bei verschiedenen Temperaturen) die maximale Energie herrscht, so folgt dafür

$$\lambda_m T = \text{const} = a$$
$$e_m T^{-5} = \text{const} = b \quad ,$$

Digitized by Google

wo unter e_m die Intensität des Maximums, unter λ_m die Wellenlänge des Maximums verstanden ist.[1]

b) Das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers.

143. Das vollständige Gesetz der Abhängigkeit der ausgestrahlten Energie eines Körpers von beliebiger Temperatur von den Wellenlängen, die in dieser Strahlung vorhanden sind, und von der Temperatur, bezeichnet man als das Strahlungsgesetz des Körpers. Ist E die ausgestrahlte Energie von der Temperatur T und der Wellenlänge λ, so ist

$$E = f(\lambda, T)$$

eine Funktion zweier unabhängiger Variablen, welche experimentell oder theoretisch zu bestimmen ist.

Lange Zeit glaubte man, daß diese Funktion für alle Körper, welche ein kontinuierliches Spektrum geben, also keine, oder keine erhebliche selektive Absorption und Emission zeigen, dasselbe sein müsse und versuchte aus den Beobachtungen ein solches Gesetz zu entnehmen.

Schon die oben (p. 370) erwähnte Formel von VIOLLE[2] war ein solcher Versuch. Danach soll die spektrale Emission E eines beliebigen nicht schwarzen Körpers

$$E = m\, T b^{T^2} (\alpha - \beta \lambda)^T$$

sein, wo b, α, β bestimmte Zahlen sind und m eine von Substanz zu Substanz variierende Konstante ist. Im Bereich des sichtbaren Spektrums erwies sich diese Formel von 700° bis über 1700° ganz brauchbar.

Eine andere Formel, ebenfalls ohne theoretische Begründung stellte H. F. WEBER[3] auf, nämlich:

$$E = c\pi \frac{1}{\lambda^2} e^{aT - \frac{1}{b^2 T^2 \lambda^2}},$$

worin c, a, b Konstanten sind, welche WEBER als Emissionskonstante, Temperaturkoeffizient und Leuchtvermögen bezeichnete. Diese Formel und die aus ihr abgeleitete für die Gesamtstrahlung

$$\Sigma = C T e^{aT}$$

sollten nach WEBER die Beobachtungen von BOTTOMLEY, SCHLEIERMACHER, GRAETZ, VIOLLE, LANGLEY, NICHOLS, GARBE, TYNDALL u. a. vollständig darstellen. Nach einer Kritik von GRAETZ[4] ist das aber nicht der Fall, oder der Anschluß an die Beobachtungen ist trotz der drei Konstanten nicht besser, als der von anderen Formeln mit weniger Konstanten.

Eine scheinbar sehr schlagende Bestätigung seiner Formel erhält z. B. WEBER aus den oben angeführten Beobachtungen von VIOLLE über das Verhältnis der Gesamtstrahlung des schmelzenden Platins zu der des schmelzenden Silbers, eine Bestätigung, welche ihm die Gültigkeit seiner Formel bis nahe an 1700° beweist.

---

[1] Eine andere Ableitung des Verschiebungsgesetzes gibt M. THIESEN, Verh. d. Phys. Ges. Berlin **2.** 65. 1900. Aus der Elektronentheorie hat H. A. LORENTZ, Versl. Ak. Vetensk. Amsterdam 1900/01. p. 418 u. 572 die Strahlungsgesetze abgeleitet. Über die Beziehungen des KIRCHHOFFschen, STEFANschen und WIENschen Gesetzes zum zweiten Hauptsatz und über die Entropie der Strahlung, sowie ihre Reversibilität oder Irreversibilität s. W. WIEN, WIED. Ann. **49.** 633. 1893; **52.** 132. 1894. M. PLANCK, DRUDES Ann. **1.** 69. 719; **3.** 768. 1900. W. WIEN, ibid. **3.** 530. 1900. Siehe J. D. VAN DER WAALS jun., Versl. Ak. Amsterdam 1899/1900. p. 338. 529; Beibl. **24.** 780. 1900. E. KOHL, ibid. **8.** 575. 1902. — [2] C. VIOLLE, Journ. de Phys. (3) **1.** 298. 1893. — [3] H. F. WEBER, Berl. Ber. 1888. p. 565. — [4] L. GRAETZ, WIED. Ann. **36.** 857. 1889.

Digitized by Google

Dieses Verhältnis, das experimentell zu 56,7 von WEBER gefunden wurde (VIOLLE fand 54, s. o. p. 371), drückt sich aus durch:

$$\frac{C_1}{C_2} \frac{\left(\frac{T_1}{T_0} e^{a(T_1 - T_0)} - 1\right)}{\left(\frac{T_2}{T_0} e^{a(T_2 - T_0)} - 1\right)} \quad ,$$

worin $T_1 = 2048$, $T = 1227$ die Schmelzpunkte von Platin und Silber, $T_0 = 290$ die Temperatur der Umgebung ist. Nun ergibt sich der Faktor von C_1/C_2 allein zu 57,6; es kommt also allein auf den Wert von C_1/C_2, das Verhältnis der Emissionsvermögen von Platin und Silber an. Dieses Verhältnis bestimmte H. F. WEBER für möglichst reine Metalle zu 1,032, so daß sich der Wert 59,1 statt des beobachteten 56,7 berechnet, eine unwesentliche Abweichung. Die Zahl 1,032 aber ist ganz wesentlich verschieden von den anderen Bestimmungen des Verhältnisses dieser Emissionsvermögen. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS fanden (s. u.) für das Emissionsvermögen (Ruß = 100 gesetzt) von gewalztem Platin 10,74, gewalztem Silber 2,94, also $C_1/C_2 = 3,69$, von geglättetem Platin 9,09, geglättetem Silber, 2,38 also $C_1/C_2 = 3,81$. Aus Reflexionsversuchen fanden sie für das Absorptionsvermögen, das dem Emissionsvermögen gleich ist, Werte, die zwischen 4 und 7 schwanken. (Nach neueren Versuchen von HAGEN und RUBENS[1] ist $C_1/C_2 = 4,65$). Mit dem Werte $C_1/C_2 = 4$ ergibt sich die VIOLLEsche Zahl, die zu 56,7 beobachtet wurde, aus der WEBERschen Formel zu 230,4. Ebensowenig liefert die WEBERsche Formel einen genauen Anschluß an die Messungen von LANGLEY (s. u.) über die homogene Strahlung.

Übrigens zog schon WEBER aus seiner Formel den Schluß, daß die Wellenlängen maximaler Intensität der Beziehung genügen müssen

$$\lambda_{\max} T = \text{const} \quad ,$$

eine Folgerung, welche dem WIENschen Verschiebungsgesetze entspricht und sich experimentell bewährt hat.

Auf einem theoretischen Wege leitete KÖVESLIGETHY[2] die Formel ab

$$E = C T^4 \frac{\lambda^3}{(\lambda^2 T^2 + \lambda^2_{\max} T^2)^2} \quad .$$

Auch diese Formel führt zu dem Gesetz

$$\lambda_{\max} T = \text{const.}$$

Aber das STEFANsche Gesetz erfüllt sie nicht. Sie mußte dazu modifiziert werden in

$$E = C T^5 \frac{(\lambda T)^2}{[(\lambda T)^2 + \lambda^2_{\max} T^2]^2} \quad .$$

144. Einen aussichtsvollen und weiterführenden, theoretischen Weg zur Ableitung des Strahlungsgesetzes hat zuerst W. MICHELSON eingeschlagen, der eine sehr interessante theoretische Untersuchung über die Energieverteilung im Spektrum veröffentlichte.[3] Er nimmt an, daß ein Körper, der ein kontinuierliches Spektrum aussendet, also ein schwarzer Körper, Molekülschwingungen von allen Perioden und Geschwindigkeiten besitzen müsse. Es müssen daher die Geschwindigkeiten unter diesen Molekülen nach dem MAXWELLschen Gesetz verteilt sein, d. h.

---

[1] E. HAGEN u. H. RUBENS, DRUDES Ann. **11.** 888. 1903. — [2] R. v. KÖVESLIGETHY. Grundzüge einer theoretischen Spektralanalyse. Halle bei W. Schmidt 1890. — [3] W. MICHELSON. Journ. de Phys. (2) **6.** 467. 1887; Phil. Mag. (5) **25.** 25. 1888; siehe dagegen R. v. KÖVESLIGETHY, Math. naturw. Ber. aus Ungarn **1.** 24. 1889; Beibl. **14.** 116. 1890; ferner W. MICHELSON, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. (6) **21.** 87. 1889; Beibl. **14.** 277. 1890.

Digitized by Google

unter N Molekülen müssen M_τ sein, welche eine Schwingungsdauer zwischen τ und $\tau + d\tau$ haben, worin M_τ ist:

$$M_\tau = \frac{256\,N}{\sqrt{\pi}}\,\varrho^8 (k\,m)^{5/2}\, e^{-\frac{16\,k\,m\,\varrho^2}{\tau^2}}\,\tau^{-4}\,d\tau \quad .$$

Darin sind ϱ und m Konstanten und k ist umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T. Indem er nun annimmt, daß die Intensität der Schwingungen, die eine Schwingungsdauer zwischen τ und $\tau + d\tau$ haben, proportional ist:

1. der Zahl M_τ,
2. einer Potenz der lebendigen Kraft $(1/\tau^2)^p$,
3. einer Funktion der Temperatur $f(T)$,

erhält er, indem er statt τ die Wellenlänge λ einführt, für die ausgestrahlte Energie e den Wert

$$e = B\,T^{-5/2} f(T)\, e^{-\frac{c}{T\lambda^2}}\,\lambda^{-(2p+4)} \quad ,$$

wo B und c Konstanten sind, p eine noch näher zu bestimmende positive Zahl ist. Da das Gleichgewichtsgesetz vorausgesetzt ist, so bezieht sich diese Betrachtung nur auf den schwarzen Körper.

Daraus folgt:

1. Die Form der Intensitätskurve ist derartig, daß sie von kleinen Wellenlängen an steil in die Höhe steigt und nach großen Wellenlängen zu flach gegen Null hingeht.

2. Im Spektrum findet sich nur ein Maximum und zwar bei der Wellenlänge

$$\lambda_{\max} = \sqrt{\frac{c}{p+2}}\,\frac{1}{\sqrt{T}} \quad .$$

Seine Lage ist also von der Form der Funktion $f(T)$ unabhängig.

Daraus folgt, daß die Wellenlänge des Intensitätsmaximums $\lambda_{\max}$ um so größer ist, je niedriger die Temperatur des strahlenden Körpers ist, und zwar so, daß

$$\lambda^2_{\max}\,T = \text{const.}$$

ist. Das Verschiebungsgesetz ist also nicht erfüllt. MICHELSON hat diese Formel an den Beobachtungen von LANGLEY geprüft und bestätigt gefunden, aber die benutzten Beobachtungen am prismatischen Spektrum waren nicht genügend auf das normale Spektrum reduziert.[1] Er schließt aus seinen Berechnungen, unter der Annahme, daß diese Beziehung durchgängig richtig sei, daß die Temperatur der Sonne, für die das Maximum der Intensität bei $\lambda = 0{,}5\,\mu$ liegt, etwa 40000^0 betrage.

3. Die Gesamtstrahlung ist

$$S = {}^1/_2\,B\,c^{-(p+3/2)}\,\Gamma(p + {}^3/_2)\,T^p f(T) \quad ,$$

wo Γ das EULERsche Integral zweiter Art bedeutet. Da das Maximum der Intensität $e_{\max}$ sich aus der obigen Formel ergibt zu

$$e_{\max} = R(p)\,T^{p+1/2} f(T) \quad ,$$

wo $R(p)$ eine Funktion von p allein ist, so folgt, daß

$$\frac{e_{\max}\cdot\lambda_{\max}}{S} = R_1(p)$$

ist, wo $R_1(p)$ eine andere Funktion von p allein ist. Da für einen und denselben Körper und vermutlich auch für alle Körper p konstant ist, so muß der Ausdruck $e_{\max}\cdot\lambda_{\max}/S$ unabhängig von der Temperatur und konstant sein.

[1] W. MICHELSON, Physik. Ztschr. 2. 576. 1901.

Digitized by Google

Auch diese Formel zeigt sich aus den Messungen von LANGLEY am prismatischen Spektrum angenähert bestätigt.

4. Um seine allgemeine Formel mit dem STEFANschen Gesetz in Einklang zu bringen, setzt MICHELSON

$$p = 1; \qquad f(T) = T^3 \quad ,$$

und findet dann als definitive Formel

$$e = C \cdot \frac{T^{3/2} e^{-\frac{c}{T\lambda^2}}}{\lambda^6} \quad .$$

Lord RAYLEIGH[1] hat sich die umgekehrte Frage gestellt. Er fragte nämlich, wie müssen die Impulse der Moleküle verteilt sein, um das WEBERsche oder MICHELSONsche Gesetz zu liefern.

Für Schwingungen, deren Schwingungszahlen zwischen n und dn liegen, gibt das WEBERsche Gesetz die Strahlungsintensität

$$e = A e^{-a^2 n^2} dn \quad ,$$

das Gesetz von MICHELSON, wenn man das STEFANsche Gesetz einführt,

$$e = A e^{-a^2 n} n^4 dn \quad .$$

RAYLEIGH zeigt nun, daß das WEBERsche Gesetz für die homogene Strahlung folgt, wenn man die Verteilung der Impulse durch die Formel darstellt

$$\varphi(x) = e^{-c^2 x^2} \quad ,$$

während das MICHELSONsche Gesetz für φ die Form verlangt

$$\varphi(x) = e^{-c^2 x^2}(1 - 2 c^2 x^2) \quad .$$

Das erstere Gesetz ist einfacher und daher wahrscheinlicher. Über die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur sagt diese Betrachtung nichts aus.

145. Die MICHELSONsche Betrachtung gab zum ersten Male einen Weg an, wie man zu einer plausiblen Strahlungsgleichung kommen könne. In der Tat, wenn die Strahlung eines schwarzen Körpers dem Gleichgewichtszustand entspricht, so müssen die einzelnen Strahlungselemente in ihr in einem dem MAXWELLschen Verteilungsgesetz entsprechenden Verhältnis auftreten. Die Exponentialfunktion ist damit gegeben, und ebenso ein von der Wellenlänge abhängiger Faktor, und es handelt sich nur um möglichst zutreffende weitere Annahmen. Die letzteren sind von MICHELSON offenbar unzweckmäßig gewählt worden.

Einen Fortschritt in dieser Richtung machte W. WIEN.[2] Er akzeptierte die Grundvorstellung von MICHELSON, suchte aber im einzelnen die Hilfsannahmen zu verbessern, wobei er sowohl sein Verschiebungsgesetz, wie die inzwischen angestellten Versuche von PASCHEN (s. u.) zu Hilfe nahm. Auf diese Weise gelangte er zu dem Gesetz

$$e = \frac{C}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad .$$

Darin sind C und c zwei Konstanten universeller Art. Sie hängen nicht ab von der Natur irgend welchen Körpers, sondern sind bestimmte, nur von den gewählten Maßeinheiten abhängige Zahlen, die aus den Beobachtungen zu entnehmen sind.[3] Die Form der WIENschen Gleichung war übrigens schon vorher

---

[1] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. **27.** 460. 1889. — [2] W. WIEN, WIED. Ann. **58.** 662. 1896; s. auch W. MICHELSON, Phys. Ztschr. **2.** 576. 1901; Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **24.** 157. 1902; Beibl. **27.** 544. 1903. — [3] Eine Kritik der WIENschen Ableitung siehe E. JAHNKE, O. LUMMER, E. PRINGSHEIM, DRUDES Ann. **4.** 225. 1901; ferner O. LUMMER u. E. JAHNKE, ibid. **3.** 283. 1900. W. WIEN, ibid. **3.** 535. 1900; **4.** 424. 1901.

Digitized by Google

von PASCHEN[1] aus den Experimenten erschlossen worden. Er fand, daß seine Strahlungsversuche (für beliebige Körper) sich durch die Gleichung

$$E = \frac{C}{\lambda^a} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

gut darstellen lassen, wo α eine von Körper zu Körper variierende Zahl ist.

Die WIENsche Formel liefert für $T = \infty$ den Wert

$$e = \frac{C}{\lambda^5} \quad .$$

Auch bei unendlich hoher Temperatur ist also die Energie jeder Strahlengattung nicht unendlich groß, sondern endlich.

Diese Folgerung scheint Lord RAYLEIGH[2] bedenklich und er ersetzt die WIENsche Formel durch

$$e = \frac{CT}{\lambda^4} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad .$$

Unterdes waren schon sehr ausgedehnte Beobachtungen über die Strahlung von Körpern als Funktion von Wellenlänge und Temperatur ausgeführt worden und obwohl diese sich nicht auf wirklich schwarze Körper bezogen, fand doch namentlich PASCHEN[3] teils allein, teils in Verbindung mit WANNER sehr gute Bestätigung der WIENschen Gleichung, und zwar eine fast vollkommene Gültigkeit im Gebiet der kurzen Wellen bis $9\,\mu$. Indes Versuche mit dem schwarzen Körper von LUMMER und PRINGSHEIM zeigten in ihrem Verlauf deutliche Abweichungen von dem WIENschen Gesetz, namentlich bei langen Wellen, Abweichungen, die so groß waren, daß dieses Gesetz als nicht genügend angesehen werden konnte.

Unter Beibehaltung der Form der WIENschen Gleichung stellten LUMMER und JAHNKE[4] die Formel auf

$$e = C \frac{T^5}{(\lambda T)^{-\mu}} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad ,$$

worin μ eine aus den Versuchen zu bestimmende neue Konstante ist. Für $\mu = 5$ folgt die Gleichung von WIEN, für $\mu = 4$ die von RAYLEIGH, für $\mu = 4{,}5$ eine ähnliche von THIESEN[5] aufgestellte Formel.

Diese Gleichung hat, wenn μ nicht eine ganze Zahl ist — und diese könnte nur 4 oder 5 sein, was aber den Beobachtungen widerspricht — sicher nur den Charakter eines Notbehelfs, noch mehr die in der gleichen Arbeit von den Verfassern aufgestellte verallgemeinerte Formel

$$e = C' \frac{T^5}{(\lambda T)^{\mu}} e^{-\frac{c'}{(\lambda T)^{\nu}}} \quad ,$$

die sogar noch zwei Konstanten μ und ν enthält, welche sich nach den Beobachtungen am schwarzen Körper als $\mu = 5$, $\nu = 0{,}9$ ergeben.

Bei dieser Sachlage war man also angewiesen, das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers durch eine vierkonstantige Formel darzustellen, deren Form in diesem Falle sogar recht unzweckmäßig erschien.

---

[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. **58.** 455. 1896; **60.** 662. 1897. — [2] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **49.** 539. 1899. — [3] F. PASCHEN, Berl. Ber. 1899. p. 405. 959. H. WANNER, DRUDEs Ann. **2.** 141. F. PASCHEN u. H. WANNER, Berl. Ber. 1899. p. 5. — [4] O. LUMMER u. E. JAHNKE, DRUDEs Ann. **3.** 283. 1900. — [5] M. THIESEN, Verh. d. phys. Ges. Berlin **2.** 65. 1900.

Digitized by Google

146. Auf einem anderen Wege gelangte PLANCK[1] zu einer Strahlungsformel. Er betrachtet die Wärmestrahlung als elektromagnetische Strahlung, die den MAXWELLschen Gleichungen genügt. In einem abgeschlossenen Raume nimmt er eine große Anzahl ruhender linearer Resonatoren an, von kleiner Dämpfung, deren Eigenwellenlänge groß ist und die sich in großem Abstand befinden. Eine „erregende" elektromagnetische Schwingung von bestimmter Farbe, wie wir sie beobachten können, ist aber nicht eine einzelne Schwingung von ganz bestimmter Schwingungszahl, sondern sie entspricht einer gewissen Breite des Bereichs der Schwingungszahlen. Was wir beobachten, ist nur der Mittelwert aller derjenigen Schwingungen, welche in dieser Breite enthalten sind. Wenn der Resonator eine Eigenschwingung von der Schwingungszahl ν_0 hat, so bestimmt die in der erregenden Schwingung vorhandene Intensität J_0 mit der Schwingungszahl ν_0 im allgemeinen noch nicht die Energie U des von der Schwingung getroffenen Resonators, sondern man muß auch die Verteilung der Intensität in dem Bereich der Schwingungszahlen ν kennen, für die ν nahezu $= \nu_0$ ist. Um die Verteilung der Intensitäten in diesem Bereich einzuführen, definiert nun PLANCK die „natürliche Strahlung" dadurch, daß bei ihr die Abweichungen der einzelnen rasch veränderlichen Größen von ihrem Mittelwerte ganz unregelmäßig sein sollen, eine Definition, durch welche der Begriff der Unordnung, wie in die Molekulartheorie, so auch hier in die Strahlungstheorie eingeführt wird. Die in jedem Zeitelement dt von einem Resonator absorbierte Energie ist proportional der in der erregenden Schwingung enthaltenen Intensität J_0 seiner Eigenperiode, seinem logarithmischen Dekrement σ, dem Kubus der Lichtgeschwindigkeit v und umgekehrt proportional seiner Schwingungszahl ν, also

$$= dt \frac{3}{16\pi^2} \frac{v^3 \sigma}{\nu} J_0 \quad .$$

Diese absorbierte Energie wird im stationären Zustand gleich der in der Zeit dt emittierten Energie, welche $= 2\sigma\nu U dt$ ist.

Für den Fall des Strahlungsgleichgewichts, wo die Energie der Resonatoren sich mit der Zeit nicht ändert, wird also

$$2\sigma\nu U = \frac{3}{16\pi^2} \cdot \frac{v^3\sigma}{\nu} J \quad \text{oder} \quad U = \frac{3}{32\pi^2} \frac{v^3}{\nu^2} J_0 \quad .$$

Bedeutet $\mathfrak{K}$ die Intensität eines geradlinig polarisierten Strahles von der Schwingungszahl ν, so ist

$$J_0 = \frac{32\pi^2}{3v} \mathfrak{K}$$

und es wird

$$U = \frac{v^2}{\nu^2} \mathfrak{K} \quad .$$

Es wird nun weiter gezeigt, daß es in einem solchen, mit Resonatoren versehenen Raume eine Größe gibt, die bei allen zeitlichen Veränderungen nur wächst, niemals abnimmt und die man als die elektromagnetische Entropie bezeichnen kann. Diese ist die Summe der Entropien der einzelnen Resonatoren und des ganzen Feldes. Für die Entropie Φ eines Resonators wird nun — ohne Ableitung — der Ausdruck aufgestellt

$$\Phi = -\frac{U}{a\nu} \log \frac{U}{eb\nu} \quad ,$$

---

[1] M. PLANCK, DRUDES Ann. **1**. 69. 719. 1900; siehe auch J. D. VAN DER WAALS jun., Arch. néerl. (2) **5**. 589. 1901.

Digitized by Google

wo a und b zwei universelle Konstanten sind, während $e = 2{,}71828\ldots$ nur aus Gründen der Einfachheit weiterer Formeln hinzugefügt ist.

Für das Gleichgewicht der Strahlung muß nun die Entropie ein absolutes Maximum sein, während die Energie konstant bleibt.

Daraus folgt, daß

$$-\frac{1}{a\nu}\log\frac{U}{b\nu} = \frac{1}{T} \quad ,$$

wo T eine Größe ist, die für sämtliche Resonatoren im stationären Zustand denselben Wert hat. Aus diesem Ausdruck ergibt

$$U = b\nu e^{-\frac{a\nu}{T}}$$

und dann

$$\mathfrak{K} = \frac{b\nu^3}{v^2}e^{-\frac{a\nu}{T}} \quad .$$

Durch Eintragen von U und T wird auch

$$\Phi = b\left(\frac{\nu}{T} + \frac{1}{a}\right)e^{-\frac{a\nu}{T}} \quad .$$

Aus dem Vergleich dieses Ausdrucks für Φ mit dem thermodynamischen ergibt sich, daß die Konstante T die Bedeutung der absoluten Temperatur hat.

Die Intensität der gesamten Strahlung von allen Schwingungszahlen ist

$$S = 2\int_0^\infty \mathfrak{K}\,d\nu = \frac{2b}{v^2}\int_0^\infty \nu^3 e^{-\frac{a\nu}{T}}\,d\nu \quad .$$

Führt man statt ν die Wellenlänge λ ein, durch $\nu = v/\lambda$, so wird

$$S = 2bv^2\int_0^\infty \frac{1}{\lambda^5}e^{-\frac{av}{\lambda T}}\,d\lambda \quad .$$

Indem man diese Gesamtstrahlung auf die einzelnen Wellen sich verteilt denkt durch

$$S = \int_0^\infty e\,d\lambda \quad ,$$

findet man

$$e = \frac{2bv^2}{\lambda^5}e^{-\frac{av}{T\lambda}} \quad .$$

Das ist das WIENsche Gesetz.

147. Dieser Ausdruck ist aber vollkommen abgeleitet aus dem oben willkürlich angenommenen Ausdruck für die Entropie

$$\Phi = -\frac{U}{a\nu}\log\frac{U}{eb\nu} \quad .$$

Daß dieser die Entropie des Systems darstelle, wird nur geschlossen aus dem Umstand, daß Φ bei jedem Prozeß wächst. Es können aber noch andere Ausdrücke gefunden werden, welche dasselbe leisten, und in der Tat gibt es sehr

Digitized by Google

viele solche. Unter diesen ist der nächst einfachere Ausdruck, welchen Planck[1] in einer folgenden Arbeit einführt

$$\Phi = k\left\{\left(1+\frac{U}{h\nu}\right)\log\left(1+\frac{U}{h\nu}\right)-\frac{U}{h\nu}\log\frac{U}{h\nu}\right\} \quad ,$$

welcher auch zwei Konstanten k und h enthält.

Mittels derselben Rechnung erhält man dann als Strahlungsgesetz den Ausdruck

$$e = \frac{8\pi v h}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{v h}{k \lambda T}}-1} \quad .$$

Gibt man den Konstanten andere Bezeichnungen, so kann man das Gesetz in der Form schreiben

$$e = \frac{C}{\lambda^5}\left(e^{-\frac{c}{\lambda T}}-1\right)^{-1} \quad .$$

Diese Formel, das Plancksche Strahlungsgesetz, erfüllt das Stefansche Gesetz, das Wiensche Verschiebungsgesetz, sie liefert für $T=\infty$ auch $E=\infty$ und sie stellt alle bisher ausgeführten Beobachtungen, bis zu den höchsten Temperaturen und bis zu den längsten Wellen (Reststrahlen des Sylvins) sehr gut dar, so daß sie, bis etwa ausgedehntere Beobachtungen Abweichungen von ihr ergeben, als der Ausdruck der Strahlungsenergie des schwarzen Körpers zu betrachten ist.

c) Die experimentelle Herstellung des schwarzen Körpers und die Emission desselben.

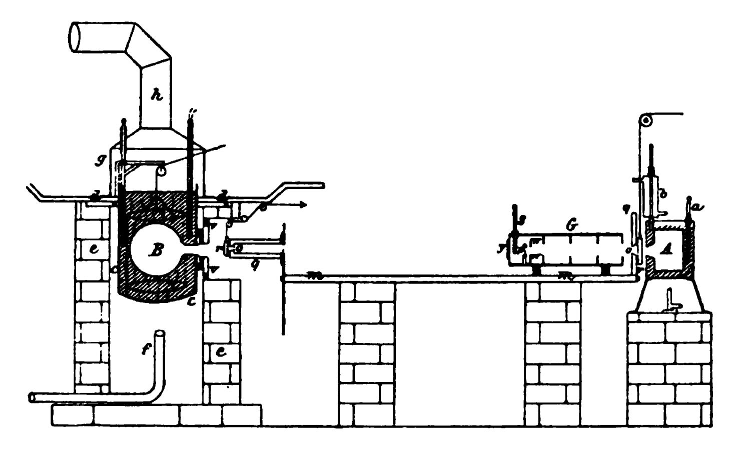
148. Lange Zeit glaubte man, viele Körper, wie Ruß, Glas, aber auch Metalle bei hohen Temperaturen, mit genügender Annäherung als schwarze Körper betrachten zu können. Ein schwarzer Körper muß ja, wenn er selbst strahlt, ein vollkommen kontinuierliches Spektrum ohne selektive Eigenschaften geben und dies tun die meisten festen Körper. Daß sie sich vom schwarzen Körper noch unterscheiden, lag auf der Hand, aber man konnte glauben, daß sie sich demselben doch sehr nähern. Die Strahlung des schwarzen Körpers, in theoretischer Vollkommenheit, bildet sich aber, wie schon Kirchhoff[2] angab, von selbst im Innern eines geschlossenen Hohlraumes aus, dessen Wände auf konstanter Temperatur gehalten sind. Christiansen[3] hatte den schwarzen Körper in diesem Sinne zuerst verwirklicht. Er fand, daß, wenn er in einen Leslieschen Würfel Löcher bohrte, aus diesen Löchern die Strahlung so herauskam, als ob sie vollkommen schwarze Flecke gewesen wären. Boltzmann[4] unternahm schon Untersuchungen über die Strahlung des schwarzen Körpers, indem er sich dieses Christiansenschen Hilfsmittels bediente. Ein Raum, von isothermen Wänden umgeben, der durch eine kleine Öffnung nach außen strahlt, bildet einen schwarzen Körper. Dieselbe Betrachtung stellten später W. Wien und Lummer[5] an und beschlossen, den schwarzen Körper in dieser Weise zu realisieren und ausführliche Untersuchungen mit ihm anzustellen. Gleichzeitig kam auch John[6] bei Versuchen über die Emission des Auerbrenners zu dem Resultat, daß blanke und geschwärzte Metalle, in einem Hohlraume erhitzt, dieselbe Helligkeit zeigen, und daß die von ihnen

[1] M. Planck, Drudes Ann. **4.** 553. 1901; **6.** 818. 1901; auch Verh. d. phys. Ges. Berlin **2.** 202. 237. 1900. — [2] G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109.** 300. 1860; Ges. Abh. p. 597. — [3] C. Christiansen, Wied. Ann. **21.** 364. 1884. — [4] L. Boltzmann, ibid. **22.** 21. 1884. — [5] W. Wien u. O. Lummer, ibid. **56.** 451. 1895. — [6] Ch. E. St. John, ibid. **56.** 433. 1895.

Digitized by Google

ausgehenden Strahlen sich so verhalten, als kämen sie von einem schwarzen Körper.

149. Die ersten Versuche mit dem so hergestellten schwarzen Körper von LUMMER und PRINGSHEIM[1] bezogen sich auf die Messung der Gesamtstrahlung und insbesondere die Prüfung des STEFANschen Gesetzes in möglichst weiten Temperaturgrenzen. Sie stellten drei schwarze Körper her für die verschiedenen Temperaturen. Nämlich erstens für Temperaturen bei 100° C,

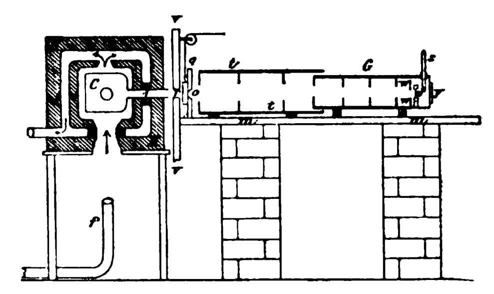


Figur 90.

zweitens für solche zwischen 200 und 600° C und drittens für solche über 600° C. Die ersten beiden schwarzen Körper sind in Figur 90 zusammen mit der Meßvorrichtung dargestellt. Der schwarze Körper für 100° ist ein doppelwandiges Gefäß *A* mit kleiner Öffnung, in dessen Wänden Wasser siedet. Das Flächenbolometer *p* als Meßinstrument ist in dem Rohre *G* enthalten.

Der zweite schwarze Körper ist eine kupferne Hohlkugel *B*, die sich in einem Salpeterbade befindet, das bei 219° flüssig wird.

Der dritte schwarze Körper ist ein eisernes Hohlgefäß (Figur 91), welches sich in einem Chamotteofen befindet.



Figur 91.

Die Versuche gingen von der absoluten Temperatur 373,1 bis 1535°. Nach Korrektion der Thermometer[2] gaben sie eine vorzügliche Bestätigung des STEFANschen Gesetzes. Bedeuten α die reduzierten Ausschläge des mit dem Bolometer verbundenen Galvanometers, so muß bei Gültigkeit des STEFANschen Gesetzes, da die absolute Temperatur des Bolometers 290° war,

$$\alpha = C(T^4 - 290^4)$$

sein und die Größe *C* muß in dem ganzen Temperaturintervall sich konstant ergeben. Die Versuche ergaben folgendes:

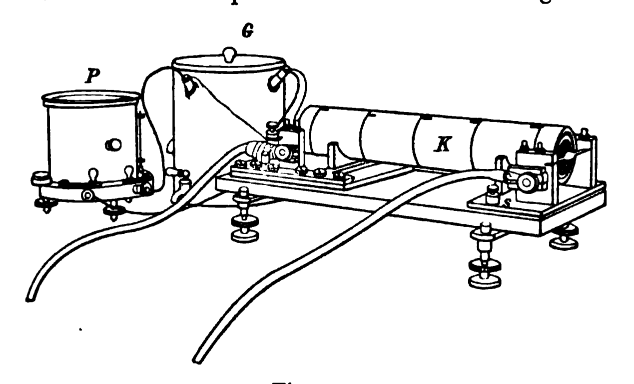
[1] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, WIED. Ann. **63**. 395. 1897. — [2] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, DRUDEs Ann. **3**. 159. 1900.

Digitized by Google

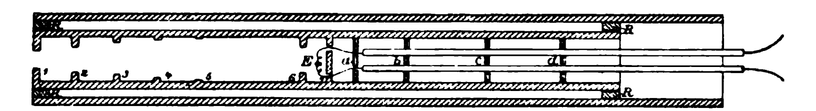
Abs. Temperatur beobachtet T	Reduzierter Ausschlag α	$C\ 10^{10}$	Absolute Temperatur berechnet	T beobachtet − T berechnet
373,1	156	127	374,6	− 1,5°
492,5	638	124	492,0	+ 0,5
723,0	3320	124,8	724,3	− 1,3
745	3810	126,6	749,1	− 4,1
789	4440	(116,7)	778	(+11)
810	5150	121,6	806,5	+ 3,5
868	6910	123,3	867,1	+ 0,9
1092	16400	(115,9)	1074	(+18)
1112	17700	(116,3)	1095	(+17)
1378	44700	124	1379	− 1
1470	57400	123,1	1468	+ 2
1497	60600	120,9	1488	+ 9
1535	67800	122,3	1531	+ 4
		Mittel 123,8		

Die größeren Abweichungen bei einzelnen Beobachtungen mit dem Chamotteofen finden in den Versuchen selbst ihre Erklärung.[1]

Für die weiteren Versuche, bei denen es notwendig war, die Temperaturen des schwarzen Körpers auch bei hohen Hitzegraden bequem konstant zu halten und zu messen, wurden zum Teil elektrisch geglühte schwarze Körper benutzt.[2] Figur 92 gibt die Ansicht eines solchen K, mit einigen Meßinstrumenten und Figur 93 die innere Einrichtung desselben. In Figur 93 sieht man ein inneres Rohr aus schwer schmelzbarem Porzellan, welches sieben Diaphragmen, 1 bis 7 besitzt. In dem Hohlraume zwischen 6 und 7 ist ein LE CHATELIERsches Thermoelement E zur Temperaturmessung angebracht. Über das Rohr wird, eng passend, ein Zylindermantel, bestehend aus 0,01 mm dickem Platinband



Figur 92.



Figur 93.

geschoben, welcher durch den elektrischen Strom geheizt wird. Über diesen Mantel ist vermittelst der Ringe R ein zweites feuerfestes Rohr geschoben, um die Ausstrahlung zu verhindern. Durch einen Strom von weniger als 100 Ampère

[1] Ziemlich gleichzeitig mit den Berliner Versuchen hat W. E. WILSON (Astrophys. Journ. **10.** 80. 1899) einen schwarzen Körper von derselben Art benutzt und die Gesamtstrahlung durch ein Radiometer gemessen, zwischen den absoluten Temperaturen $T = 466°$ bis $T = 1317°$. Es zeigte sich das STEFANsche Gesetz bestätigt, obwohl eine Beobachtungsreihe besser mit dem Gesetz $S = O\,T^{3,4}$ stimmte. Die Versuche sind nicht genau genug. — [2] O. LUMMER und F. KURLBAUM, Verh. Phys. Ges. Berlin **17.** 106. 1898; DRUDES Ann. **5.** 829. 1901.

Digitized by Google

kann man den Körper auf die höchste zulässige Temperatur von 1520° C bringen. Für höhere Temperaturen halten die feuerfesten Massen nicht aus.[1]

150. Die nächste Aufgabe war nun, die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Wellenlänge bei jeder Temperatur zu finden. Diese Aufgabe läßt sich in zwei Teile zerlegen. Man kann erstens für eine bestimmte Wellenlänge λ die Änderung der Intensität mit der Temperatur bestimmen. Man erhält dann für jede solche Wellenlänge eine Kurve und nennt diese Kurven Isochromaten, weil eben die Wellenlänge, die im sichtbaren Spektrum die Farbe bedingt, auf ihr konstant ist. Die WIENsche Formel liefert als Gleichung der Isochromaten

$$J = C e^{-\frac{b}{T}} ,$$

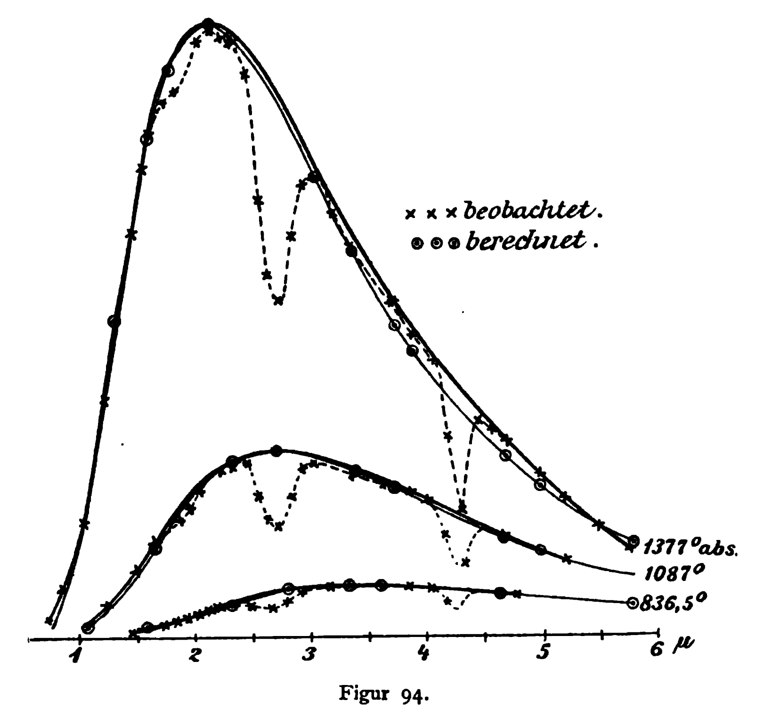
wo C und b konstante Größen sind. Die PLANCKsche Formel liefert

$$J = \frac{D}{e^{+\frac{g}{T}} - 1} ,$$

wo D und g zwei andere Konstanten sind.

Zweitens kann man für eine und dieselbe Temperatur den Wert der Intensität für alle Wellenlängen ermitteln, dann erhält man eine andere Kurvenschar und zwar Isothermen.

In der ersten Arbeit von LUMMER und PRINGSHEIM[2] benutzten die Autoren ein Flußspatprisma zur Zerlegung der Strahlung und konnten so den Bereich der



Figur 94.

Wellenlängen von ca. 1 μ bis ca. 6 μ umfassen. Die Temperaturen des schwarzen Körpers waren dabei 836,5, 1087, 1377 und 1416° absolut. Die von ihnen gefundenen Isothermen für die ersten drei Temperaturen sind in Figur 94 dar-

[1] Einwände gegen diesen schwarzen Körper von F. PASCHEN, Berl. Ber. 1899. p. 4 und H. WANNER, DRUDES Ann. 2. 149. 1900 sind von den Verfassern (l. c.) widerlegt worden. —
[2] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin 1. 23. 1899.

Digitized by Google

gestellt. Die beobachteten Punkte sind durch Kreuze bezeichnet. Die Kurven haben an zwei Stellen bedeutende Einschnürungen. Diese rühren von der Absorption des Wasserdampfes und der Kohlensäure her. Aus diesen Zahlen ergab sich die maximale Intensität bei folgenden Werten der Temperaturen T und Wellenlängen λ, aus denen zugleich das Produkt $\lambda_{max} T$ gebildet ist.

Absolute Temperatur T	Wellenlänge des Maximums λ_m	$\lambda_m T$
836,5°	3,5	2928
1087	2,61	2837
1377	2,10	2892
1416	2,02	2860
	Mittel	2879

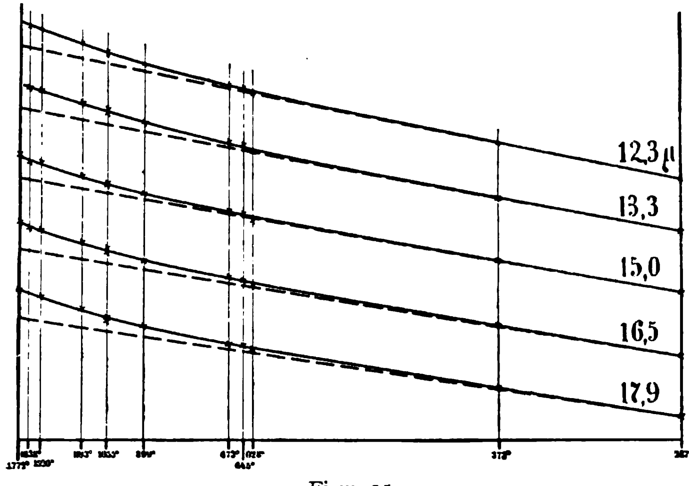
Ebenso ergab sich bei einer zweiten Versuchsreihe mit fünf verschiedenen Temperaturen

$$\lambda_{max} T = 2876 \quad .$$

Im allgemeinen ließ sich der ganze Verlauf dieser Beobachtungen noch ziemlich genau durch die WIENsche Formel darstellen.

Die Kreise in obiger Figur sind an Stellen angebracht, an denen Kurvenpunkte nach der WIENschen Formel liegen müssen.

Als aber die Verfasser in einer zweiten Arbeit[1] durch Zuhilfenahme eines Sylvinprismas bis zu größeren Wellenlängen (nämlich 18 μ) vordringen konnten,



Figur 95.

zeigte es sich, daß die WIENsche Formel versagt. Sie verwendeten dabei auch die schwarzen Körper bei sehr niedrigen Temperaturen, nämlich der Temperatur der flüssigen Luft, und konnten so ein Temperaturintervall von 87° absolut bis 1650° absolut ausnutzen.

Aus der WIENschen Formel der Isochromate

$$J = C e^{-\frac{b}{T}}$$

folgt

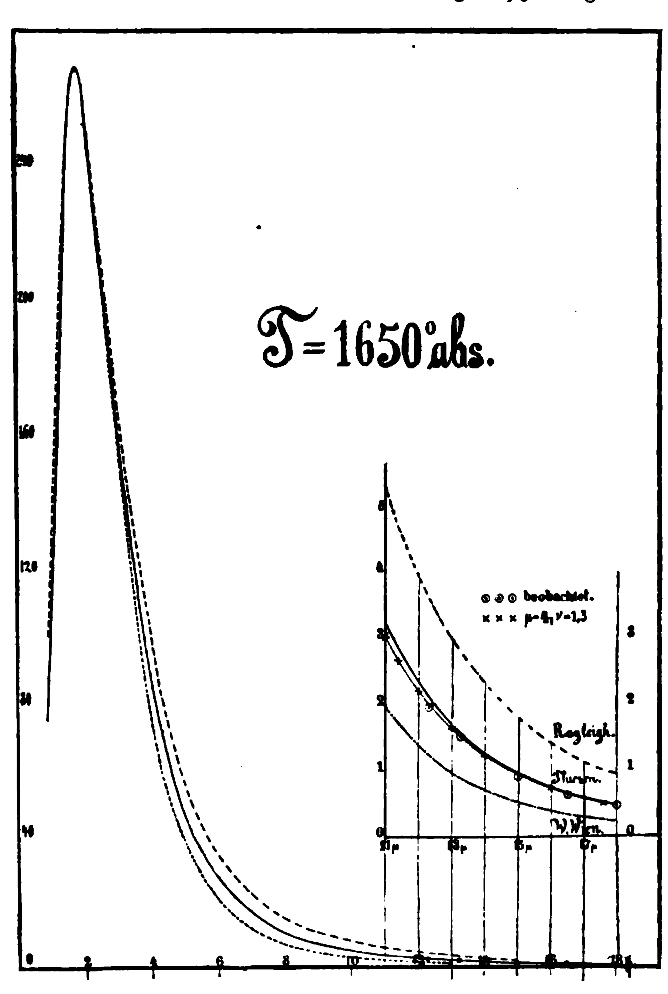
$$\log J = \log C - \frac{b}{T} \quad .$$

[1] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin **2**. 163. 1900.

Digitized by Google

Wenn man also als Abszissen die reziproken Temperaturen nimmt und als Ordinaten $\log J$, so müssen sich die Isochromaten als gerade Linien darstellen.

Die Beobachtungen aber ergeben für diese langen Wellen Kurven, welche von Graden merklich abwichen. Diese Kurven sind in Figur 95 dargestellt. Auf Grund dieser Resultate behaupteten LUMMER und PRINGSHEIM zuerst die Ungültigkeit der WIENschen Formel. Eine Isotherme, und zwar die von 1650° absolut, ist in Figur 96 in ihrem ganzen Verlauf von sehr kleinen Wellen bis 18 μ gezeichnet. Es ist die ausgezogene Linie der Figur, während die punktierten Linien, die in der Nebenfigur noch vergrößert dargestellt sind, die Form der Kurven nach WIEN und Lord RAYLEIGH angeben würden.



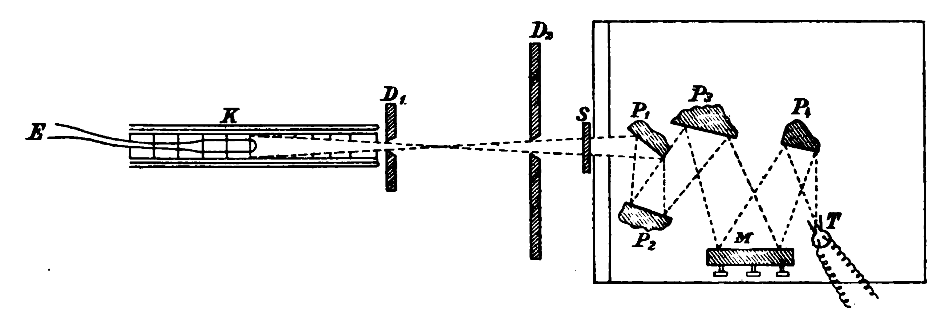
Figur 96.

151. Eine Ausdehnung dieser Untersuchungen auf sehr lange Wellen ist von RUBENS und KURLBAUM[1] ausgeführt worden. Sie untersuchten nämlich die von schwarzen Körpern ausgehenden Strahlen großer Wellenlänge und zwar durch Anwendung ihrer Methode der Reststrahlen. Sie benutzten die Reststrahlen des Quarzes, welche $\lambda = 8{,}85\,\mu$, die des Flußspats, welche $\lambda = 24{,}0$ und $31{,}6\,\mu$ und die des Steinsalzes, welche $\lambda = 51{,}2\,\mu$ besitzen. Das Temperaturintervall ging von der Temperatur der flüssigen Luft (ca. -188^0) bis 1500^0. Als schwarze Körper benutzten sie sowohl diejenigen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[2], wie auch neue. Der erste Hohlkörper wurde außen mit flüssiger Luft umspült, der zweite war in einem Bade von fester Kohlensäure mit Äther, der dritte war mit Wasserdampf, der vierte elektrisch geheizt. Letzterer konnte zwischen 300^0 und 1500^0 benutzt werden. Zwei weitere elektrisch heizbare Körper waren, der eine aus MARQUARDscher Masse mit Platinband umwickelt und elektrisch geheizt, der zweite aus Eisen und durch Nickelspirale elektrisch geheizt. Die Versuchs-

[1] H. RUBENS und F. KURLBAUM, DRUDES Ann. **4.** 649. 1901. — [2] O. LUMMER und F. KURLBAUM, Ztschr. f. Instrumentenk. **19.** 213. 1899.

Digitized by Google

anordnung ist durch Figur 97 gekennzeichnet. Der schwarze Körper K sendet seine Strahlen durch ein mit Wasser gespültes Diaphragma D_1, durch ein zweites



Figur 97.

Diaphragma D_2 und einen Klappschirm S. Die Strahlen werden an den Kristallflächen P mehrfach reflektiert. Bei Flußspat und Marmor wurden vier reflektierende

Reststrahlen von Steinsalz.

E = f(t) berechnet nach Wien
" " " " Thiesen
" " " " Lord Rayleigh
" " " " Planck

beobachtet mit den schwarzen Körpern I II u III
" " dem schwarzen Körper IV
" " " " " V
" " " " " VI

Figur 98.

Flächen, bei Steinsalz bis zu sechs angewendet, doch waren auch dann bei letzteren die Reststrahlen noch verunreinigt und es mußten Korrektionen an den Messungen angebracht werden. So wurden aus dem ganzen Strahlenkomplex der schwarzen

Digitized by Google

Strahlung diejenigen Strahlen ausgesondert, deren Wellenlängen den betreffenden Reststrahlen entsprechen, und es wurden mit Hilfe eines Konzentrationsspiegels *M* die Strahlen auf die Thermosäule konzentriert, welche mit dem Panzergalvanometer verbunden war. Es wurden die Ausschläge des Galvanometers bei verschiedener Temperatur des strahlenden Körpers ermittelt, und zwar gesondert für die Quarzflächen, die Flußspatflächen und die Steinsalzflächen. Die Beobachtungen ergaben starke Abweichungen von der WIENschen Formel, die damit als ungenügend erwiesen ist, dagegen recht gute Übereinstimmung mit der PLANCKschen Formel. Die Beobachtungen lieferten von selbst Isochromaten. Eine solche Isochromate, nämlich für $\lambda = 51{,}1\,\mu$ (Reststrahlen des Steinsalzes) ist in Figur 98 dargestellt, wobei die Kreuze und Kreise die beobachteten Punkte zwischen $t = -188$ und $t = +1447$ darstellen.

Die Ausschläge wurden so reduziert, daß der Ausschlag bei 1000° gleich 132 gesetzt wurde. Die der PLANCKschen Formel entsprechende ausgezogene Linie schließt sich den Beobachtungen vollständig an. Die Formel von Lord RAYLEIGH (· — · — · —) entspricht den Beobachtungen auch nahezu, dagegen gibt die THIESENsche Formel (· · · ·) schon erhebliche Abweichungen, die größten aber gibt die WIENsche Formel (— — — —), so daß diese für die langen Wellen sich als ganz unbrauchbar erweist. Die beobachteten Werte, zusammengestellt mit den nach PLANCK und WIEN berechneten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Strahlen von $\lambda = 8{,}85\,\mu$ (Quarzstrahlen).

t	E beobachtet	E nach PLANCK	E nach WIEN
− 173	− 1,6	− 1,41	− 1,96
− 73	− 1,5	− 1,31	− 1,82
+ 100	+ 3,4	+ 3,0	+ 4,07
+ 227	+ 13,5	+ 12,4	+ 16,5
+ 827	+ 53,5	+ 50,3	+ 60.5
+ 827	+ 102	+ 99,8	+ 107,0
+ 1000	+ 132	+ 132	+ 132
+ 1127	+ 154	+ 154,6	+ 147,7
+ 1427	+ 212,5	+ 213,5	+ 182,3

Strahlen von $\lambda = 24{,}0$ und $31{,}6\,\mu$ (Flußspatstrahl).

t	E beobachtet	E nach PLANCK	E nach WIEN
− 188	− 15,5	− 15,10	− 41,0
− 80	− 9,4	− 9,3	− 26,8
+ 20	0	0	0
+ 250	+ 30,3	+ 28,8	+ 50,6
+ 500	+ 64,3	+ 62,5	+ 88,9
+ 750	+ 98,3	+ 96,7	+ 114,5
+ 1000	+ 132	+ 132	+ 132
+ 1250	+ 167	+ 167,5	+ 145
+ 1500	+ 210,5	+ 202	+ 155

Strahlen von $\lambda = 51{,}2\,\mu$ (Steinsalzstrahlen).

t	E beobachtet	E nach PLANCK	E nach WIEN
− 188	− 20,6	− 21,9	− 107,5
− 80	− 11,8	− 12,0	− 48,0

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

t	E beobachtet	E nach PLANCK	E nach WIEN
+ 20	0	0	0
+ 250	+ 31,0	+ 30,4	+ 63,5
+ 500	+ 64,5	+ 63,8	+ 96
+ 750	+ 98,1	+ 97,2	+ 118
+ 1000	+ 132	+ 132	+ 132
+ 1250	+ 164,5	+ 166	+ 141
+ 1500	+ 196,8	+ 200	+ 147,5

Eine Untersuchung, die BECKMANN[1] unternommen hat, und bei der er die aus dem schwarzen Körper austretende Strahlung an vier Flußspatflächen reflektieren ließ, um deren Reststrahlen zu erhalten, gab ihm wohl eine Bestätigung des WIENschen Gesetzes, doch mit einer ganz anderen Konstante, nämlich 24 250, als sie für kürzere Wellen gefunden war (14 500). Nach der Diskussion dieser Versuche durch RUBENS[2] beweisen sie aber gerade deswegen die Ungültigkeit dieses Gesetzes.

152. Gleichzeitig mit den an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angestellten Versuchen über den schwarzen Körper und zum Teil schon vor diesen hat PASCHEN ausgedehnte Untersuchungen über denselben angestellt, zum Teil mit WANNER.[3]

Dabei führten PASCHEN und WANNER[4] eine neue Methode zur Prüfung der Strahlungsgesetze ein. Sie untersuchten nämlich mit dem Spektralphotometer, also bei kleinen Wellenlängen, isochromatische Linien, sie bestimmten die photometrische Intensität einer Linie bei verschiedenen Temperaturen des leuchtenden Körpers, die von WANNER[5] bis 4000° C, der Temperatur des Kraters der Bogenlampe, ausgedehnt wurden, und fanden dabei stets Gültigkeit des WIENschen Gesetzes. Die Isochromaten erwiesen sich als gerade Linien, wenn der Logarithmus der Helligkeit als Funktion von $1/T$ gezeichnet wurde. Während PASCHEN[6] aber zuerst auch für große Wellenlängen das WIENsche Gesetz als gültig erweisen zu können glaubte, hat er sich dann[7] von dessen Unrichtigkeit überzeugt und findet auch seinerseits das PLANCKsche Gesetz in dem ganzen Intervall

$$\text{von } \lambda T = 500 \text{ bis } \lambda T = 100\,000$$

bestätigt. Das WIENsche Gesetz ist nach den Messungen von PASCHEN und LUMMER etwa bis zu $\lambda T = 3000$ gültig.

153. Ungefähr gleichzeitig untersuchten auch in Amerika MENDENHALL und SAUNDERS[8] die Emission des schwarzen Körpers, den sie ebenso erhielten, wie LUMMER und PRINGSHEIM. Ein hohler Metallzylinder mit einem Schlitz von 8 cm Länge und 0,6 cm Weite diente als schwarzer Körper. Temperaturen bis 500° wurden erzielt, indem man in einer doppelwandigen Hülle um ihn herum siedende Flüssigkeiten zirkulieren ließ. Höhere Temperaturen wurden dadurch erzielt, daß

[1] H. BECKMANN, Tübinger Dissert. 1898. — [2] H. RUBENS, WIED. Ann. **69.** 579. 1899. — [3] F. PASCHEN, WIED. Ann. **58.** 455. 1896; **60.** 662. 1897; Berl. Ber. 1899. p. 405 u. 959. F. PASCHEN u. H. WANNER, ibid. p. 5. H. WANNER, DRUDEs Ann. **2.** 641. 1900. F. PASCHEN, ibid. **4.** 277. 1901. Siehe auch die lange Diskussion zwischen PASCHEN einerseits und LUMMER bezw. LUMMER und PRINGSHEIM: O. LUMMER, Congrès international de physique **2.** 41. 1900. F. PASCHEN, DRUDEs Ann. **4.** 277. 1901; **6.** 646. 1901. O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, ibid. **6.** 192. 1901. — [4] F. PASCHEN u. H. WANNER, Berl. Ber. 1899. p. 5. — [5] H. WANNER, DRUDEs Ann. **2.** 641. 1900. — [6] F. PASCHEN, Berl. Ber. 1899. p. 405. — [7] F. PASCHEN, DRUDEs Ann. **4.** 277. 1901. — [8] C. E. MENDENHALL u. F. A. SAUNDERS, Phil. Mag. (5) **44.** 136. 1897; JOHN HOPKINS University Circulars **17.** 55. 1898; Beibl. **22.** 770. 1898; **24.** 470. 1900.

Digitized by Google

die Hülle aus Gußeisen in einem Ofen mit Gebläse erwärmt wurde. Die Maxima der Energiekurven ergaben sich (unkorrigiert)

bei 1130° C	zu $\lambda = 2{,}16\,\mu$	bei 292° C	zu $\lambda = 4{,}4\,\mu$
844	2,5	204	5
554	3,1		

Durch die Kohlensäureabsorption bei $2{,}7\,\mu$ und $4{,}3\,\mu$ ist der Verlauf der Intensitätskurve etwas gestört. Die Gesamtstrahlung ergab Übereinstimmung mit dem STEFANschen Gesetz, obwohl die Strahlung bei tieferen Temperaturen etwas geringer ist, als sie nach diesem Gesetz sein sollte. Die Versuche sind übrigens nicht genau genug, um zur Prüfung des Strahlungsgesetzes zu dienen.[1]

d) Temperaturmessung auf Grund der Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers.

154. Nachdem so die Messungen der Strahlung des schwarzen Körpers innerhalb der Grenzen von der Temperatur der flüssigen Luft bis über 1500° und für alle Wellenlängen vom sichtbaren Spektrum bis zu den langen Steinsalzstrahlen, sowohl das STEFANsche Gesetz wie das WIENsche Verschiebungsgesetz durchweg bestätigt haben, kann man nun umgekehrt, und zwar noch auf verschiedenfache Weise, diese beiden Gesetze benutzen, um zunächst für die Strahlung des schwarzen Körpers, die man kurz die schwarze Strahlung nennt, aus meßbaren Strahlungseigenschaften die Temperatur des betreffenden schwarzen Körpers zu bestimmen. Dazu eignen sich zunächst drei Formeln

(1) $$S = \sigma T^4$$ das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz,

(2) $$\lambda_m T = A \quad ,$$

(3) $$\frac{e_m}{T^5} = B \quad ,$$

wobei λ_m und e_m die Wellenlänge und die Intensität des Maximums bezeichnen und welche beiden letzteren Formeln das WIENsche Verschiebungsgesetz darstellen und, ebenso wie die erste, unabhängig sind von einer speziellen Strahlungsformel.

Bei Strahlungen hoher Temperatur reicht die Wellenlänge des Maximums der Energiekurve an das sichtbare Gebiet heran. Die Lage dieses Maximums ist dabei nur ungenau zu bestimmen und ein Fehler in ihrer Bestimmung geht mit demselben Betrage in die Temperaturbestimmung ein. Die Formel (2) ist also zu solchen Messungen weniger geeignet, als die Formeln (1) und (3). Nach Formel (1) hat man Messungen der Gesamtstrahlung mit dem Flächenbolometer, nach Formel (3) Messungen der Energieverteilung im Spektrum und zwar in der Nähe des Maximums anzustellen, wozu das Linearbolometer gebraucht wird. Ein Fehler in der Lage des Maximums geht hier nur in geringerem Betrag als Fehler in die Temperaturmessung ein. Dagegen erweist sich die photometrische Messung nach PASCHEN und WANNER (oben Nr. 152) mit dem Spektralphotometer gerade hier sehr brauchbar. Die Werte von λT liegen für hohe Temperaturen und sichtbare Wellenlängen unter 3000 und dabei erweisen sich die Isochromaten, der Logarithmus der photometrischen Intensität J als Funktionen von $1/T$ betrachtet, durchaus als gerade Linien, so daß man aus der Helligkeit die Temperaturen bestimmen kann.[2] LUMMER und PRINGSHEIM[3] stellten einen

---

[1] C. E. MENDENHALL u. F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. **23.** 25. 1901; siehe auch J. W. STEWART, Phys. Rev. **17.** 476. 1903. — [2] Die photometrische Helligkeit H eines glühenden Körpers wächst außerordentlich rasch mit der Temperatur. Setzt man $H = T^x$, so hat x zwischen $T = 900$ und $T = 1900$ Werte von $x = 30$ bis $x = 14$. O. LUMMER und F. KURLBAUM, Verh. phys. Ges. Berlin **2.** 89. 1900; s. auch H. EISLER, Elektrot. Ztschr. **25.** 188. 443. 1904. E. RASCH, DRUDES Ann. **14.** 193. 1904. F. JABLOWSKI, Elektrot. Ztschr. **25.** 274. 1904. — [3] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin **5.** 3. 1903.

Digitized by Google

schwarzen Körper aus einem elektrisch geheizten Kohlenzylinder her, der bis zu ca. 2000° C erhitzt werden konnte und fanden nach den drei Methoden übereinstimmende Zahlen. Nach der Methode der Messung der Gesamtstrahlung ergab sich die Temperatur desselben zu 2325, 2330, 2345° C absolut, Mittel auf 5° abgerundet **2335°**. Nach der Methode der spektrobolometrischen Messung des Energiemaximums ergab sich die Temperatur zu 2330, 2320°, im Mittel **2325°**. Nach der photometrischen Methode der Messung der Helligkeit im sichtbaren Spektrum ergaben sich die Temperaturen 2310, 2320, 2330°, Mittel **2320°**. Die Abweichungen zwischen den drei Zahlen liegen nicht bloß an der Messung, sondern sind auch in etwas veränderter Temperatur des Kohlekörpers selbst begründet.

Wie man diese Messungen, aus denen man zunächst nur für den schwarzen Körper die Temperatur bestimmen kann, auch auf nicht schwarze glühende Körper ausdehnen und wie man aus diesen dann die Temperatur derselben erschließen kann, ist im Kapitel „Thermometrie" auseinandergesetzt.

e) Die absolute Größe der Strahlungskonstanten des schwarzen Körpers.

155. Da das STEFANsche Gesetz theoretisch und experimentell für die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers bestätigt ist,

$$S = \sigma T^4 \quad ,$$

so handelt es sich darum, die Konstante σ desselben absolut zu bestimmen. Diese Zahl σ nennt man die Emissionskonstante des schwarzen Körpers.

Eine erste Bestimmung derselben versuchte GRAETZ[1] bei seinen Versuchen über das Strahlungsgesetz (oben Nr. 139), welche das STEFANsche Gesetz bestätigten, auszuführen. Er fand für Glas

$$\sigma' = 1{,}089 \cdot 10^{-12} \frac{\text{g-Cal}}{\text{cm}^2 \sec \text{grad}^4} \quad .$$

Da aber das Glas, obwohl seine Strahlung das STEFANsche Gesetz befolgte, nicht als ein schwarzer Körper gelten kann, so kann man aus dieser Zahl nur umgekehrt das Absorptionsvermögen des Gases entnehmen.

Eine eigentliche Bestimmung für den schwarzen Körper führte bald darauf CHRISTIANSEN aus. Nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz muß das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur und derselben Wellenlänge einen und denselben Wert, also einen von der Natur der Substanz unabhängigen Wert haben. Dies ist zugleich die absolute Größe der Emission des schwarzen Körpers für diese Temperatur und Wellenlänge. Wenn man nicht die Emission und Absorption für eine bestimmte Wellenlänge nimmt, sondern die integrale Emission und die integrale Absorption des Körpers, so gibt deren Verhältnis die absolute Größe der Gesamtstrahlung S des schwarzen Körpers für die benutzte Temperatur. Da für diese das STEFANsche Gesetz gilt, also

$$S = \sigma T^4 \quad ,$$

so findet man aus S und T auch die Emissionskonstante des schwarzen Körpers im absoluten Maße.

CHRISTIANSEN[2] stellte zu diesem Zweck folgende Betrachtungen an.

Eine kleine Fläche ds sendet in der Zeiteinheit nach einer anderen Fläche ds' eine Wärmemenge d^2w, deren Wellenlänge zwischen λ und $d\lambda$ liegt

$$d^2 w = \frac{E\, ds\, ds'}{r^2} \cos\vartheta \cos\vartheta'\, d\lambda \quad ,$$

[1] L. GRAETZ, WIED. Ann. **11**. 913. 1880. — [2] C. CHRISTIANSEN, ibid. **19**. 267. 1883.

Digitized by Google

wo $E = f(T, \lambda, \vartheta)$, r der Abstand (ds, ds'), ϑ und ϑ' die Winkel zwischen r und den Normalen von ds und ds' sind.

Für schwarze Körper und annäherungsweise auch für Metalle ist E nur Funktion von λ und T.

Daher ist die Wärmemenge, die von ds nach allen Seiten ausgesendet wird:

$$\pi E\, ds\, d\lambda$$

und die ganze von ds ausgesandte Wärme ist

$$d\Sigma = \pi\, ds \int_0^\infty d\lambda\, E \quad .$$

Setzt man

$$E = T^4 f(\lambda)$$

(was aber keine notwendige Annahme ist) und bezeichnet man

$$\pi \int_0^\infty d\lambda f(\lambda) = \sigma' \quad ,$$

so ist

$$d\Sigma = \sigma' T^4 ds \quad .$$

$\sigma' T^4$ ist dann das integrale Ausstrahlungsvermögen der Einheit der betrachteten Oberfläche. Bezeichnet man das Absorptionsvermögen der Fläche für die Wellenlänge λ mit A, so ist nach KIRCHHOFF

$$\frac{E}{A} = e \quad .$$

Es ist daher auch $\pi \int E\, d\lambda = \pi \int A\, e\, d\lambda = \sigma' T^4$, also, wenn man A als konstant ansieht,

$$\int_0^\infty e\, d\lambda = \frac{\sigma'}{A} \frac{T^4}{\pi} \quad .$$

Das Verhältnis σ'/A, welches $= \pi\sigma$ gesetzt werden soll, ist für alle Körper dasselbe, bestimmt also die Größe $\int e\, d\lambda$. Es ist

$$\int_0^\infty e\, d\lambda = \sigma T^4 \quad .$$

Wenn nun ein Körper L, dessen Oberfläche s, Emissionskonstante σ', Absorptionsvermögen A ist, von einer geschlossenen Fläche M umgeben ist, für welche s_1, σ_1', A_1 die entsprechenden Größen sind, und wenn L die Temperatur T, M die Temperatur T_1 hat und der Abstand immer nahezu derselbe ist, so findet man, indem man die Reflexionen und Absorptionen berücksichtigt, daß die ganze durch Strahlung von L nach M übergegangene Wärmemenge ist:

$$W = \frac{s(\sigma' A_1 T^4 - \sigma_1' A T_1^4)}{A_1 + (1 - A_1)\frac{A s}{s_1}} \quad .$$

Da nun

$$\frac{\sigma'}{A} = \frac{\sigma_1'}{A_1} = \pi\sigma$$

ist, so ist

$$W = \frac{\pi s \sigma A A_1}{A_1 + (1 - A_1) A \frac{s}{s_1}} (T^4 - T_1^4) \quad .$$

Digitized by Google

Dies gilt für diffus reflektierende Flächen. Sind die Flächen dagegen spiegelnd, so wird

$$W' = \frac{\pi s A A_1 \sigma}{A + A_1 - A A_1}(T^4 - T_1^4) \quad .$$

Durch Beobachtung der Wärmemenge W kann man also, bei gemessenem A und A_1 die Konstante σ finden. Durch Kombinationen mehrerer solcher Anordnungen kann man A und A_1 eliminieren. Ebenso kann man die Wärmemenge W' berechnen, die zwischen einer Kreisscheibe und einer mit ihr parallelen unendlichen Wand übergeht. Sie ergibt sich, wenn

$$\varphi(d) = 1 - 2\frac{d}{R}\sqrt{1 + \frac{d^2}{R^2}} - 2\frac{d^2}{R^2}$$

gesetzt wird (d = Abstand, R = Radius der Kreisscheibe, T' = Temperatur, A' = Absorption der Wand)

$$W' = \pi^2 \sigma A (T^4 - T'^4) R^2 [1 - A(1 - A')] [\varphi_1 + (1 - A)(1 - A')] \varphi_2 \ldots .$$

wo $\varphi_1 = \varphi(d)$, $\varphi_2 = (2\,d)$ u. s. w. ist.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit der Platte wurde gemessen, die Größen A und A' durch Kombination eliminiert und es ergab sich so

$$\sigma = 1{,}21 \cdot 10^{-12} \frac{\text{g-Cal}}{\text{cm}^2 \sec \text{grad}^4} \quad .$$

Dies ist also der absolute Wert der Emissionskonstante des schwarzen Körpers. Eine absolut schwarze Fläche von 100^0 strahlt daher pro Sekunde gegen eine Fläche von 0^0 pro qcm

$$\sigma(373^4 - 273^4) = 0{,}0167 \frac{\text{g-Cal}}{\text{cm}^2 \sec} \quad .$$

Diese letztere Größe war für Glas von LEHNEBACH[1] direkt mittels einer eiskalorimetrischen Methode bestimmt worden. Er hatte für diese Größe, die er mit $h_{100} - h_0$ bezeichnet, den Wert 0,01503 bestimmt. Aus der Konstante σ von GRAETZ ergibt sich $h_{100} - h_0 = 0{,}0150$. Daraus ergibt sich die Absorption des Glases zu $A = 0{,}01503/0{,}0167 = 91{,}7\,{}^0/_0$.

Für eine mit Fuchsin überzogene Platte fand CHRISTIANSEN ebenso das Absorptionsvermögen zu $52{,}4\,{}^0/_0$.

156. Seitdem es gelungen ist, den schwarzen Körper direkt zu realisieren durch die Ausstrahlung eines Hohlkörpers mit gleich temperierten Wänden, konnte eine direkte Messung der Zahl $h_{100} - h_0$ für diesen ausgeführt werden und dadurch die Strahlung in absolutem Maße ausgedrückt werden. Dies ist von KURLBAUM[2] ausgeführt worden. Benutzt wurde ein Bolometer, dessen Widerstandsänderung durch Strahlung einer bestimmten aufgenommenen Wärmemenge entspricht. Diese Wärmemenge konnte dadurch absolut ausgedrückt werden, daß durch Vergrößerung der Stromstärke im Bolometer dieselbe Widerstandsänderung infolge der Erwärmung hergestellt wurde. Dieses Prinzip, das oben p. 247 als von ÅNGSTRÖM und KURLBAUM herrührend schon erwähnt wurde, wurde auf seine Fehlerquellen genau untersucht. Die Strahlungsquelle war ein schwarzer Körper, ein Hohlraum mit Messingwänden, die durch den Dampf siedenden Wassers erhitzt wurden. Es wurde die Strahlung dieses Körpers gegen das Bolometer von mittlerer Temperatur gemessen und dann die Strahlung eines Körpers von 0^0 mit dieser verglichen. Es ergab sich so

[1] A. LEHNEBACH, POGG. Ann. **151.** 96. 1874. — [2] F. KURLBAUM, WIED. Ann. **65.** 746. 1898.

Digitized by Google

$$h_{100} - h_0 = 0{,}01763 \frac{\text{g-Cal}}{\text{cm}^2\,\text{sec}} \quad ,$$

welche Zahl sich also zum Unterschied gegen die obigen, auf Glas bezüglichen Zahlen von LEHNEBACH und GRAETZ, auf den schwarzen Körper bezieht. Diese Zahl ist mit der von CHRISTIANSEN 0,0167 direkt zu vergleichen, von der sie sich um 5 % unterscheidet. Die Konstante des STEFANschen Strahlungsgesetzes ergibt sich daraus

$$\sigma\, 10^{12} = 1{,}28 \frac{\text{g-Cal}}{\text{cm}^2\,\text{sec}\,\text{grad}^4} \quad .$$

Da die Kalorie unsicher definiert ist, ist es besser, die Zahl σ auf Watt zu beziehen. Es ist

$$\sigma = 5{,}32 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{grad}^4}$$

und

$$h_{100} - h_0 = 0{,}0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} \quad .$$

157. In der Formel von PLANCK für die Strahlung eines schwarzen Körpers

$$e = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{\left(e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1\right)} \quad ,$$

welche bisher den vollständigsten Anschluß an alle vorliegenden Beobachtungen liefert, kommen (wie übrigens auch in der WIENschen Formel) zwei Konstanten C und c vor, welche unabhängig von jeder speziellen Eigenschaft eines besonderen Körpers sind, sondern welche bei jedem Körper, der natürlich oder künstlich „schwarz" ist, auftreten müssen. Sie sind also allgemeine Naturkonstanten und es ist zunächst die Aufgabe, ihre Werte zu berechnen.[1] Dazu können erstens absolute Messungen der Gesamtstrahlung, zweitens Messungen der Konstante A dienen

$$\lambda_m T = A \quad ,$$

wo λ_m die Wellenlänge des Energiemaximums ist.

Für die Konstante der Gesamtstrahlung $S = \sigma T^4$ liegt als neueste Messung die eben angeführte von F. KURLBAUM vor:

$$\sigma = 5{,}32 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{grad}^4} \quad .$$

Andererseits ist nach dem PLANCKschen Gesetz

$$S = \int_0^\infty e\, d\lambda = C \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1} \quad .$$

Setzt man

$$\frac{c}{\lambda T} = x \quad ,$$

also

$$\lambda = \frac{c}{T} \frac{1}{x} \quad \text{und} \quad d\lambda = -\frac{c}{T} \frac{1}{x^2} dx \quad ,$$

[1] M. PLANCK, DRUDEs Ann. 1. 120. 1900; 4. 562. 1901.

Digitized by Google

so wird

$$S = \frac{C T^4}{c^4} \int_0^\infty \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1} \quad ,$$

$$= \frac{C T^4}{c^4} \int_0^\infty x^3 \, dx (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots$$

$$= \frac{C T^4}{c^4} 6 [1 + (\tfrac{1}{2})^4 + (\tfrac{1}{3})^4 + (\tfrac{1}{4})^4 + \dots$$

$$= \frac{C T^4}{c^4} \cdot 6{,}4938 \quad ,$$

also ist

$$\sigma = \frac{C}{c^4} 6{,}4938 \quad .$$

und es wird

$$\frac{C}{c^4} = 0{,}8192 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \, \text{grad}^4} \quad ,$$

$$= 0{,}8192 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2 \, \text{sec} \cdot \text{grad}^4} \quad .$$

Andererseits ist das Produkt $\lambda_m T = A$ nach LUMMER und PRINGSHEIM[1]

$$= 2940 \cdot \mu \text{ grad} = 0{,}294 \cdot \text{cm grad} .$$

Nach der PLANCKschen Formel wird aber das Maximum von λ bestimmt aus der Gleichung

$$\frac{de}{d\lambda} = 0 \quad ,$$

welche wird

$$e^{\frac{c}{\lambda_m T}} \left(1 - \frac{c}{5 \lambda_m T}\right) = 1 \quad .$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich durch numerische Auflösung

$$\lambda_m T = \frac{c}{4{,}9651} \quad .$$

Mithin wird

$$c = 4{,}9651 \cdot 0{,}294 \cdot \text{cm} \cdot \text{grad} = 1{,}4598 \text{ cm grad}$$

und

$$C = 3{,}7179 \cdot 10^{-12} \text{ Watt cm}^2 \quad ,$$

$$= 3{,}7179 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Erg cm}^2}{\text{sec}} \quad .$$

PLANCK[2] macht darauf aufmerksam, daß man durch die beiden Konstanten C und c, ferner durch die Lichtgeschwindigkeit

$$v = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

[1] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin 2. 176. 1900. — [2] M. PLANCK, DRUDES Ann. 1. 120. 1900.

Digitized by Google

und durch die absolute Gravitationskonstante

$$f = 6{,}685 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{sec}^2}$$

vier Konstanten von verschiedenen Dimensionen hat, welche unabhängig von unseren speziellen irdischen Verhältnissen sind und welche daher auch dazu dienen könnten, unabhängige Einheiten für Länge-, Maß-, Zeit- und Temperaturgrade zu liefern.[1]

D. Die Strahlung nicht schwarzer Körper.

a) Kontinuierlich und selektiv emittierende Körper.

158. Die vollständige Untersuchung der Strahlungsemission beliebiger, nicht absolut schwarzer Körper — und die letzteren bilden nur eine Grenze, die kein in der Natur vorkommender Körper wirklich erreicht — hat ebenso wie bei dem schwarzen Körper die Aufgabe, für den ganzen Bereich der Wellenlängen und Temperaturen die Intensität der ausgestrahlten Energie als Funktion der Wellenlänge und Temperatur zu ermitteln, also die Funktion

$$E = \varphi(T, \lambda)$$

zu finden. Diese Funktion wird sich zunächst für verschiedene Körper durch die Verschiedenheit der in ihr auftretenden Konstanten unterscheiden. Es ist aber auch nicht einmal nötig und auch sicher nicht der Fall, daß für alle Körper diese Funktion dieselbe Form hat.[2] Von vornherein nämlich lassen sich die Körper in bezug auf ihre Emission in zwei Hauptklassen teilen. Die erste Klasse bilden diejenigen Körper, die ein kontinuierliches Spektrum ergeben, die zweite diejenigen, die ein nicht kontinuierliches Spektrum haben. In der letzten Hauptklasse sind dann noch eine Reihe von Unterklassen, je nach der Natur dieser Diskontinuitäten. Alle Körper, die selektive Absorption und Reflexion besitzen, werden zu der zweiten Klasse zu rechnen sein. Ob es danach überhaupt — in dem ganzen Bereich der Wellenlängen — Körper erster Klasse gibt, oder ob der wirklich schwarze Körper der einzige ist, der ein wirklich kontinuierliches Spektrum besitzt, ist bisher kaum zu sagen. Vermutlich ist die erste Frage, streng genommen, zu verneinen. Indes kennen wir doch eine Reihe von Körpern, welche wenigstens in einem sehr großen Bereich der Wellenlängen ein kontinuierliches Spektrum aussenden, ohne diskontinuierliche Maxima und Minima. Metalle, Metalloxyde, Kohlen gehören zu diesen, und diese kann man dann im Gegensatz zu den Körpern mit auffallenden Diskontinuitäten im Spektrum zur ersten Klasse rechnen.

159. Für die Körper erster Klasse ist es dann wahrscheinlich, daß ihre Emission durch eine und dieselbe funktionelle Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur dargestellt wird, wobei nur die Konstanten von Körper zu Körper sich ändern.

Abgesehen also von dieser spektralen Emission $E = \varphi(T, \lambda)$ kann man auch hier, wie bei der Absorption, die integrale Emission Σ untersuchen, d. h. die gesamte bei irgend einer Temperatur ausgestrahlte Wärmemenge

$$\Sigma = \int_0^\infty \varphi(T, \lambda)\, d\lambda = \psi(T) \quad .$$

[1] Vgl. M. THIESEN, Verh. phys. Ges. Berlin **2.** 116. 1900. — [2] Einige, weniger physikalische als funktionentheoretische Ansätze darüber haben P. G. NUTTING (Phil. Mag. (6) **2.** 379. 1901), A. W. PORTER (ibid. (6) **2.** 573. 1901) aufgestellt. Siehe auch J. KÖNIGSBERGER, DRUDES Ann. **12.** 342. 1903. PORTMA, Diss. Amsterdam 1895; Beibl. **22.** 98. 1898.

Digitized by Google

Diese integrale Emission ist noch eine Funktion der Temperatur, kann aber für verschiedene Körper, wegen der Verschiedenheit der Konstanten, in verschiedener Weise von der Temperatur abhängen.

Es ist weder nötig, daß diese integrale Emission dem STEFANschen Gesetz genügt, noch ist nötig, daß die spektrale Emission — selbst bei Körpern der ersten Klasse — das WIENsche Verschiebungsgesetz erfüllt. Trotzdem hat sich dieses letztere, obwohl es eigentlich nur für die schwarze Strahlung gilt, auch bei den Körpern dieser Klasse bestätigt gezeigt.

160. Die Untersuchung der Strahlungsemission der Körper als Funktion der Wellenlänge hat sich entwickelt aus der Untersuchung der spektralen Intensität der Sonnenstrahlung. Obwohl das Spektrum derselben ein Absorptionsspektrum ist, kann man doch, indem man von den fehlenden Wellenlängen absieht, daraus den Verlauf der Emission für einen kontinuierlich glühenden Körper entnehmen.

b) Die Intensitätsverteilung im Sonnenspektrum.

161. Die ersten Versuche zur Untersuchung der Verteilung der Wärme im prismatischen Sonnenspektrum sind von LANDRIANI[1] angestellt, der das Maximum der Wärme im Rot fand, während ROCHON[2] dasselbe zwischen Gelb und Rot und SENNEBIER[3] es im Gelb fand. Als dann HERSCHEL[4] gezeigt hatte, daß jenseits des Rot noch Wärmestrahlen durch feine Thermometer nachgewiesen werden konnten, fand ENGELFIELD[5], daß das Maximum der Wärme sogar im Ultrarot liegen könne. Erst WÜNSCH[6] machte darauf aufmerksam, daß die Lage des Maximums der Wärme im Spektrum von der Substanz des Prismas abhänge, durch welches das Spektrum entworfen wurde. Prismen mit Wasser, Alkohol, Terpentinöl zeigten das Maximum im Gelb. Diese Entdeckung von WÜNSCH wurde von RUHLAND[7] bestätigt und SEEBECK[8] zeigte, indem er ein Luftthermometer anwendete, daß Prismen von Flintglas das Maximum der Wärmeentwickelung im Ultrarot, Prismen von gewöhnlichem weißen Glase im Rot, Hohlprismen mit Wasser gefüllt, dagegen im Gelb gaben. Erst MELLONI[9] erklärte diese Erscheinung und die Tatsache, daß die Lage des Wärmemaximums abhängig sich zeigte von der Richtung der gebrochenen Strahlen im Prisma, durch die Absorption der sichtbaren und unsichtbaren Strahlen. Mit einem Steinsalzprisma, welches die Wärmestrahlen fast nicht absorbiert, erhielt MELLONI[10] das Maximum der Wärmeentwickelung im Ultrarot.

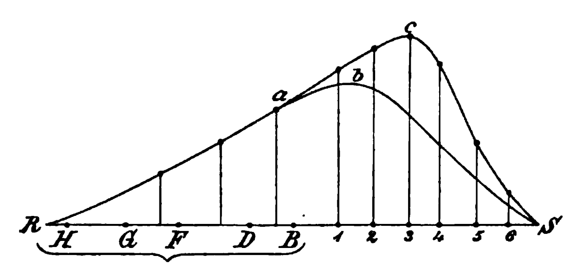
162. Die Intensitätskurve des Wärmespektrums der Sonne zu beobachten, versuchte zuerst FRANZ[11] an einem durch ein Flintglasprisma entworfenen Spektrum mittels der Thermosäule. Diese Versuche wurden kurz darauf von J. MÜLLER[12] zunächst an einem Crownglasprisma, dann aber an einem Steinsalzprisma wiederholt. Die Intensitäten ergaben sich bei dem

	Crownglasprisma	Steinsalzprisma		Crownglasprisma	Steinsalzprisma
Grenze von Indigo und Violett	2	0,2	erste Zone im Ultrarot	13	13,2
Mitten im Blau	4	3,7	zweite Zone im Ultrarot	11	15,9
Mitten im Gelb	7	7,9	vierte Zone im Ultrarot	7	13,2
Mitten im Rot	10	10	sechste Zone im Ultrarot	2	1,7

[1] G. VOLTA, Lettres sul aria inflammabile. Milano 1778. Eine eingehende historische Übersicht dieser Frage gibt BENZIGER, Jahresb. d. Gymn. zu Neuwied 1896. — [2] A. M. ROCHON, Phil. Mag. **14.** 403. 1783. — [3] SENNEBIER, Leipzig 1785. — [4] F. W. HERSCHEL, Phil. Trans. 1800. p. 255. — [5] ENGELFIELD, Journ. of the Royal Inst. 1802. p. 202. — [6] CH. E. WÜNSCH, GILB. Ann. **26.** 1807. — [7] R. L. RUHLAND, Über die polarische Wirkung des getrübten heterogenen Lichts. Gekrönte Preisschrift d. Akad. Berlin. Berlin 1817. — [8] J. J. SEEBECK, SCHWEIGGERS Journ. **40.** 129. — [9] M. MELLONI, POGG. Ann. **62.** 18. 1844. — [10] M. MELLONI, ibid. **35.** 277. 1835. — [11] R. FRANZ, ibid. **101.** 46. 1857. — [12] J. MÜLLER, ibid. **105.** 337. 1858.

Digitized by Google

Das dunkle Wärmespektrum ist nach diesen Versuchen dreimal so lang wie das sichtbare. Das Maximum der Wärmewirkung fällt weit ins Ultrarot hinein. Figur 99 gibt die so erhaltene Intensitätskurve für Crownglas (unten) und Steinsalz (oben).



Figur 99.

Der äußerste Brechungsexponent des Crownglasprismas wäre danach (da er $=1{,}546$ bei H und $=1{,}526$ bei B ist) ungefähr 1,506. Von FRAUNHOFERschen Linien konnte zu dieser Zeit im Wärmespektrum noch nichts bemerkt werden.

Die nächsten Beobachtungen in dieser Richtung rühren von KNOBLAUCH[1] her. Er fand bei drei Steinsalzprismen, mit den brechenden Winkeln von 60, 40, 45° folgende hindurchgehende Wärmemengen bei den einzelnen Teilen des Spektrums, die wieder auf Rot $=10$ reduziert sind:

	Steinsalzprisma von 60°	40 u. 45°		60°	40 u. 45°
Violett	2,0	2,5	Rot	10,0	10,0
Indigo	—	3,9	erste dunkle Zone	13,1	12,3
Blau	3,5	4,4	zweite dunkle Zone	9,9	9,9
Grün	4,6	5,0	dritte dunkle Zone	2,7	2,5
Gelb	5,4	8,0	vierte dunkle Zone	—	1,2
Orange	7,7				

Das Maximum der Wärmeentwickelung war also in der ersten Zone des Ultrarot.

Auch bei einem Sylvinprisma fand KNOBLAUCH[2] das Maximum der Wärmeentwickelung im Ultrarot und zwar in der ersten Zone desselben. Es ergaben sich folgende Werte für die Wärmeintensitäten bei einem Sylvinprisma (Rot $=10$ gesetzt).

Violett	2,5	Rot	10
Indigo	2,75	erste dunkle Zone	14,75
Blau	3,0	zweite dunkle Zone	8,75
Grün	3,25	dritte dunkle Zone	2,5
Gelb und Orange	5	vierte dunkle Zone	0

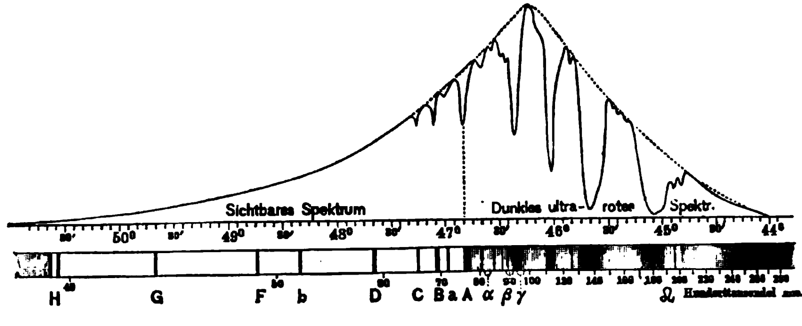
Ähnliche Kurven fand LAMANSKY[3] für die Intensität des Sonnenlichtes durch Prismen aus Flintglas und Steinsalz. Diese Messungen litten alle an dem Mangel, daß die Wellenlängen im Ultrarot durchaus nicht bestimmt waren.

163. Genaue Messungen über die Intensität der Sonnenwärme in den verschiedenen Teilen des Spektrums mit Bestimmungen der Wellenlängen wurden von LANGLEY[4] zunächst für das prismatische Spektrum mit dem Bolometer ausgeführt. Es ergab sich das Maximum der Wärme bei Steinsalzprismen stets im Ultrarot. Die Figur 100 gibt die von ihm erhaltene Intensitätsverteilung (bis $\lambda = 2{,}8\,\mu$) im Spektrum wieder. Das Maximum der Wärmewirkung ist etwa bei der Wellenlänge $\lambda = 1{,}0\,\mu$.

[1] H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **120.** 194. 1863. — [2] H. KNOBLAUCH, ibid. **136.** 66. 1869. — [3] S. LAMANSKY, ibid. **146.** 200. 1870. — [4] S. P. LANGLEY, WIED. Ann. **19.** 226. 1883.

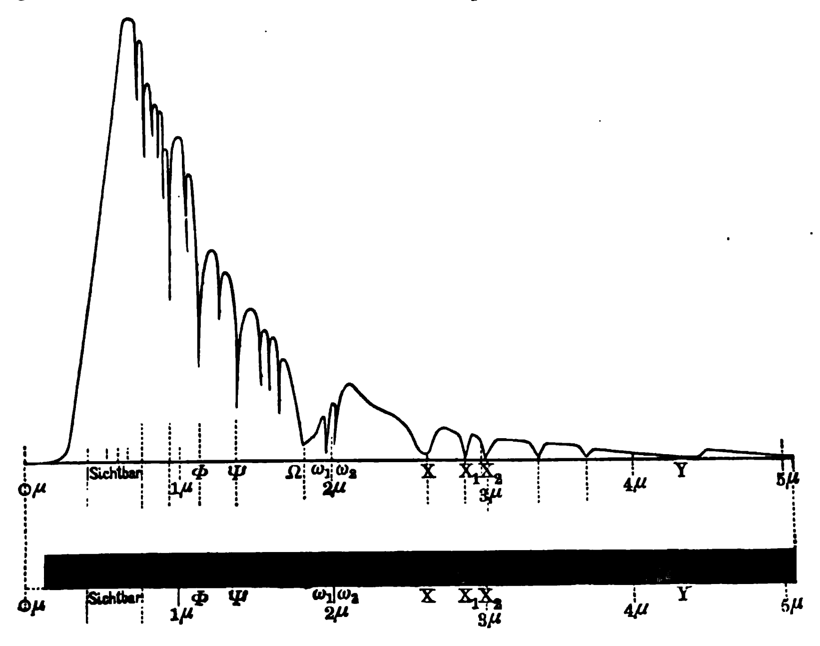
Digitized by Google

Ganz anders dagegen ist die Verteilung der Wärme im Gitterspektrum, welche ebenfalls LANGLEY für das Sonnenlicht gemessen hat. Sie ist bis etwa



Figur 100.

$\lambda = 5\,\mu$ in Figur 101 abgebildet. Dabei liegt also das Maximum der Wärmewirkung zwischen *C* und *D* im sichtbaren Spektrum und die Intensität steigt



Figur 101.

vom violetten Ende an erst rasch auf, um dann ganz allmählich abzufallen. Übrigens hat RAYLEIGH[1] aufmerksam gemacht, daß das Gitterspektrum durchaus nicht das normale Spektrum für die Intensitätsverteilung ist.

164. Wenn die Sonne ein schwarzer Körper wäre, so könnte man aus diesem Verlauf der Intensitätskurve die **Temperatur** der Sonne berechnen. Ob die Sonne wie ein schwarzer Körper strahlt — abgesehen von den Absorptionen in der Photosphäre — ist unbekannt. Man kann aber als **effektive Sonnentemperatur** diejenige bezeichnen, welche ein schwarzer Körper an Stelle der

[1] Lord RAYLEIGH, Nature **27**. 559. 1883.

Digitized by Google

Sonne haben würde, um uns dieselbe Energie in derselben Verteilung zuzusenden, wie die Sonne selbst.

Danach kann man zunächst aus dem WIENschen Verschiebungsgesetz für das Maximum der Strahlungsintensität die Formel benutzen:

$$\lambda T = A \quad ,$$

wo A für einen schwarzen Körper den Wert hat 2940 (oben Nr. 157). Setzt man rund die Wellenlänge des Maximums der Sonnenstrahlung $\lambda = 0{,}5\,\mu$, so wäre die Temperatur der Sonne $T = 5880^0$ oder $t = 5607^0$ C.

Auf eine andere Weise kann man die Sonnentemperatur berechnen, indem man auf ihre Strahlung das STEFANsche Gesetz anwendet[1], das ja auch gelten muß, wenn die Sonne ein schwarzer Körper wäre. Ist die scheinbare Größe des Sonnendurchmessers φ, so nimmt eine Kugelkalotte von diesem Durchmesser den Teil $\sin^2 \frac{1}{2} \varphi$ der halben Himmelskugel ein. Die Wärmemenge, welche von der Sonne, deren Temperatur T_s sei, gegen 1 cm² der Erdoberfläche von der Temperatur $T_0 = 273^0$ pro Sekunde gestrahlt war, ist daher

$$\sigma (T_s^4 - T_0^4) \sin^2 \tfrac{1}{2} \varphi$$

und diese Zahl ist gleich der sogen. Solarkonstante s (unten Nr. 201. 202), also

$$\sigma = (T_s - T_0^4) \sin^2 \tfrac{1}{2} \varphi = s \quad .$$

Indem man für σ den Wert $1{,}28 \cdot 10^{-12}$, bezogen auf Kalorien und Sekunden, einträgt (oben Nr. 156), ferner $\varphi = 0^0\,32'$ setzt und für die Solarkonstante (auf Sekunden bezogen) nach LANGLEY $\frac{1}{20}$ oder nach ÅNGSTRÖM $\frac{1}{15}$ einsetzt, erhält man

$$T_s = 6522 \text{ oder } 7000 \quad ,$$

also als Sonnentemperatur in Celsiusgraden

$$6249^0 \text{ oder } 6737^0, \text{ im Mittel } 6490^0 \text{ C} \quad .$$

Diese Zahlen sind kleiner als diejenigen, welche ebenfalls mittels des STEFANschen Gesetzes WILSON und GRAY für die Sonnentemperatur fanden. Sie untersuchten[2] mittels des Radiomikrometers die Strahlung eines blanken Platinstreifens und eines durch Kupferoxyd geschwärzten. Sie fanden, daß der heißeste Teil der positiven Kohle im Lichtbogen ca. 3300°, der der negativen Kohle 2350° hat. Um die Temperatur der Sonne zu finden, kompensierten sie[3] die Strahlung der Sonne auf ein Differentialradiomikrometer durch die Strahlung eines elektrisch geglühten Platinstreifens. Nach dem STEFANschen Gesetz unter Berücksichtigung der Absorptionen in der Erdatmosphäre und der Sonnenatmosphäre finden sie für die effektive Temperatur der Sonne 8700°.

c) Strahlung leuchtender und dunkler fester Körper.

165. Die Verteilung der Wärme im Spektrum des elektrischen Lichtes wurde von TYNDALL[4] 1866 gemessen. Er machte die Thermosäule mikrometrisch verschiebbar und wendete Steinsalzapparate an.

Die prismatische Intensitätskurve ist durch Figur 102 dargestellt, in welcher der schwarze Teil im Ultrarot liegt.

Durch Verfeinerung der Beobachtungsmittel erhält man natürlich immer mehr Details für die Intensitätsverteilung im Spektrum. Das auffallendste Beispiel dafür ist das Spektrum des elektrischen Bogenlichtes, wie es von SNOW[5] beobachtet worden ist. Er fand nämlich mit dem Bolometer

---

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **79.** II. 391. 1879. E. WARBURG, Verh. phys. Ges. Berlin **1.** 50. 1899. — [2] W. E. WILSON u. P. L. GRAY, Proc. Roy. Soc. p. 24. 1895; Beibl. **19.** 890. 1895. — [3] W. E. WILSON u. P. L. GRAY, Phil. Trans. **185.** (A) 361. 1894. — [4] J. TYNDALL, Phil. Trans. 1866. Wärme 4. Aufl. p. 524. — [5] B. W. SNOW, WIED. Ann. **47.** 208. 1892.

Digitized by Google

1. daß das Spektrum des Bogenlichtes ein Bandenspektrum ist,

2. daß das Maximum der Intensität nicht im Ultrarot, sondern im Gegenteil im Ultravioletten liegt, außerhalb der Linie H, bei etwa $0{,}4\,\mu$, daß aber ein zweites Maximum bei $\lambda = 1{,}1\,\mu$ vorhanden ist.

Auch Langley[1] hat die Energiekurve für den Voltabogen im großen Umfange mitgeteilt.

Lamanski[2] untersuchte in derselben Weise wie die Intensität des Sonnenspektrums so auch die Intensität des Kalklichtes, das durch Prismen von Flintglas oder Steinsalz spektral zerlegt war und fand ebenfalls die Maxima tief im Ultrarot.

Jacques[3] untersuchte die spektrale Verteilung der Wärme, welche von Platin und von einigen Metalloxyden (Eisenoxyd, Chromsesquioxyd, Kupferoxyd, Aluminiumoxyd, Eisensesquioxyd) bei verschiedenen Temperaturen ausgestrahlt wird. Jede Substanz hatte an einer bestimmten Stelle das Maximum der ausgestrahlten Wärme, welche sich auch, wie er meinte, bei allen Temperaturen an dieser Stelle hielt. Dagegen lag das Maximum für die verschiedenen Stoffe an verschiedenen Stellen.

Figur 102.

166. Intensitätsmessungen mit Bestimmung der Wellenlängen im ultraroten Spektrum durch das Gitter wurden zuerst von Desains und Curie[4] ausgeführt, nachdem schon vorher Desains[5] in einer Reihe von Arbeiten Spektrallinien im ultraroten Spektrum erkannt und, nicht absolut, sondern in einem Spektroskop ihre Lage bestimmt hatte. Sie untersuchten die Intensitätsverteilung von folgenden Wärmequellen:

1. Einer Lampe von Bourbouze-Wisnegg, welche in der Hauptsache aus weißglühendem Platin besteht.

2. Einer Kupferplatte, welche auf 300° erhitzt war.

[1] S. P. Langley, Nation. Acad. of Sc. **4.** 107. 1889; Sill. Journ. (3) **38.** 421. 1890. — [2] S. Lamansky, Pogg. Ann. **146.** 226. 1870. — [3] W. W. Jacques, Inaug.-Diss. d. Hopkins University Cambridge: Distibution of heat in the spectrum of various sources of radiation. Cambridge J. Wilson 1879. — [4] P. Desains u. P. Curie, C. R. **90.** 1506. 1886. — [5] P. Desains, ibid. **67.** 297. 1097. 1868; **70.** 985. 1876; **84.** 215. 1877; **98.** 1047. 1879; **99.** 189. 1879.

Digitized by Google

3. Einer Kupferplatte, welche auf 150° erhitzt war.

Die Anordnung war die gewöhnliche für Gittermessungen. Die Linsen des Kollimators bestanden aus Steinsalz. An Stelle des Okulars war eine Thermosäule mit enger Öffnung verschiebbar. Es wurde der Winkelabstand von der Natriumlinie gemessen und daraus die Wellenlänge bestimmt. Zugleich wurden die Intensitäten der Strahlung an den verschiedenen Punkten durch die Ausschläge des Galvanometers gemessen. So ergaben sich folgende Zahlen:

Wellenlänge	Intensitäten		
	Glühendes Platin	Kupfer bei 300°	Kupfer bei 150°
0,548 μ	171	—	—
—	256	—	—
—	399	—	—
0,960	1026	4	—
1,130	2494	7	—
1,430	4474	18	—
1,86	5785	83	2
2,13	4674	53	5
4,00	2123	60	9
4,60	1026	53	8
5,60	557	45	7,3
6,00	307	36	6,5
7,00	225	26	6
—	170	—	—
—	150	23	—
—	144	19	4
—	110	19	—
—	50	19	3

Aus diesen Messungen ergibt sich schon, daß das Intensitätsmaximum bei um so kürzeren Wellenlängen liegt, je höher die Temperatur des strahlenden Körpers ist.

167. LANGLEY[1] hat dann, unterstützt durch außerordentlich große Mittel, es fertig gebracht, mit dem Bolometer das Spektrum einer Reihe von Wärmequellen von hoher und niederer Temperatur bis zu Wellenlängen von 15 μ und weiter zu verfolgen. Als strahlende Körper benutzte er:

1. Den Krater der positiven Kohle des elektrischen Bogenlichtes.
2. Glühende Platinstreifen, zwischen dem Schmelzpunkte und dunkelster Rotglut.
3. Kupferflächen bei allen Temperaturen unterhalb des Rot.
4. Einen LESLIEschen Würfel mit Anilin gefüllt, zwischen den Temperaturen 178° und 100° und denselben Würfel mit Wasser gefüllt, zwischen 100° und 0°.
5. Die Bolometerstreifen selbst bei Temperaturen etwas unter 0°.

In den ersten vier Fällen strahlten die Flächen gegen das Bolometer aus. Die Strahlung wurde durch ein Steinsalzprisma spektral zerlegt, nachdem sie durch einen Spalt und eine Kollimatorlinse gegangen war und wurde dann von dem Bolometer, das sich an Stelle des Beobachtungsfernrohres am Spektrometer befand, aufgefangen.

Im fünften Falle dagegen strahlte das Bolometer, das selbst unter Null Grad gehalten wurde (nicht auf künstlichem Wege, sondern durch Winterkälte) gegen einen Schirm, der noch tiefere Temperatur hatte und auch diese Strahlung wurde durch das Prisma spektral zerlegt.

Das Bolometer wie das zugehörige Galvanometer waren von besonderer Empfindlichkeit, so daß eine Temperaturänderung von ein Millionstel Grad noch

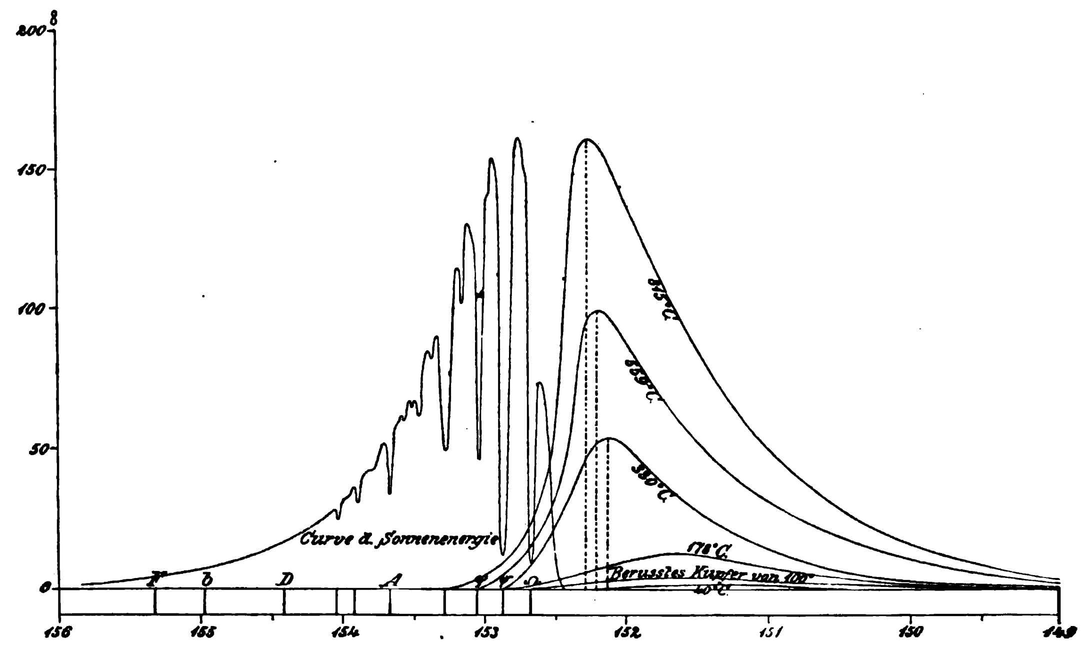
[1] S. P. LANGLEY, Ann. Chim. Phys. (6) 9. 433. 1886.

Digitized by Google

angezeigt und eine solche von ein Hunderttausendstel Grad noch genau gemessen werden konnte.

Die direkten Beobachtungen sind in Figur 103 dargestellt, in welchen als Abszissen die Brechungsindizes des Prismas, als Ordinaten die Ausschläge des Bolometers angegeben sind. Links in der Figur ist die prismatische Intensitätskurve des Sonnenspektrums zum Vergleich angegeben.

Man sieht, daß jede von den Wärmequellen von 815—40° (die tieferen sind in den Dimensionen der Figur nicht zu zeichnen) an einer bestimmten



Figur 103.

Stelle ein Maximum der Wärmewirkung gibt. Diese Maxima rücken zu um so größeren Wellenlängen hin, je tiefer die Temperatur des strahlenden Körpers ist.

Die Kurven in Figur 103 hören scheinbar rechts auf, aber nur, weil sie sich durch Zeichnung nicht weiter verfolgen lassen. In Wirklichkeit gehen sie viel weiter. Nachdem dann Langley die Dispersion seines Steinsalzprismas bestimmt hatte, konnte er das normale Spektrum seiner Wärmequellen entwerfen. Dasselbe ist für die strahlenden Flächen von 178, 100, 0° in Figur 104 dargestellt. Die Abszissen geben die Wellenlängen in μ, die Ordinaten die Ausschläge des Bolometers. Zum Vergleich ist das Spektrum der Sonne links beigesetzt. Die Fraunhoferschen Linien H bis A sind unten angegeben, die ultraroten Sonnenlinien $\Phi\,\Psi\,\Omega$, von denen die letzte bei 1,8 μ liegt, ebenfalls.

168. Einige Messungen über die spektrale Wärmeverteilung bei der Ausstrahlung von Kupferoxyd und von berußtem Kupferoxyd hat Julius[1] angestellt. Die Temperaturen lagen, roh geschätzt, zwischen 150° und 400°. Es zeigte sich eine Verschiebung des Maximums, namentlich beim Ruß, so daß bei höheren Temperaturen das Maximum bei kleineren Wellenlängen lag.

[1] W. A. Julius, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin L. Simon 1890. p. 65.

Digitized by Google

169. Sehr ausgedehnte Untersuchungen über die Emission verschiedener Körper bei verschiedenen Temperaturen hat PASCHEN[1] angestellt, um Gesetzmäßigkeiten in den Spektren derselben aufzufinden. Die untersuchten Körper waren Platin, Ruß, Eisenoxyd, Kupferoxyd und Graphit. Er untersuchte einerseits bei derselben Temperatur die Intensitäten der ausgestrahlten Energie bei verschiedener Wellenlänge (bei Wellenlängen bis über 7 μ), wodurch er die Intensitätskurven bekam, andererseits verfolgte er die Intensitäten bei einer und derselben Wellenlänge und erhielt so Isochromaten. Zunächst erwies sich beim Eisenoxyd die Beziehung

$$\lambda T = c$$

für die Maxima der Intensitäten mit großer Annäherung als gültig, noch besser für Kupferoxyd, auch für Ruß und für Kohle. Für Platin dagegen erwies sich λT nicht konstant, sondern es wurde etwa $\lambda \cdot T^{\beta} = A$, wo $\beta = 0{,}8642$ war.

Ebenso fand PASCHEN noch andere Gesetzmäßigkeiten bei den verschiedenen strahlenden Körpern. Das wichtigste Resultat seiner Messungen aber war, daß er die Emission aller seiner Körper darstellen konnte durch eine, zunächst empirisch von ihm gefundene Formel

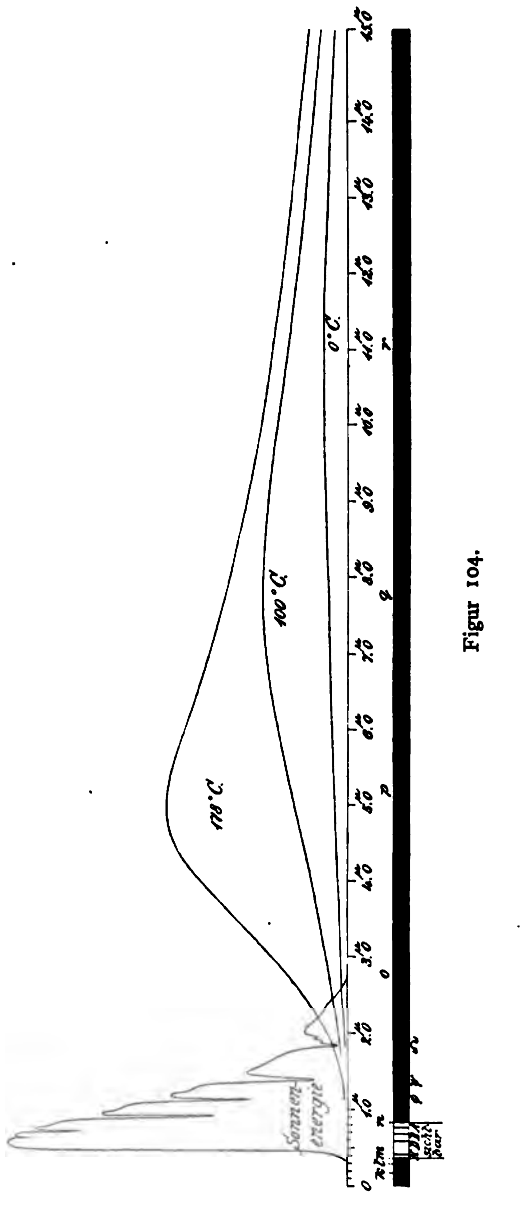
$$E = \frac{c_1}{\lambda^{\alpha}} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \quad ,$$

worin c_1, c_2, α Konstanten für jeden Körper sind. Diese Form der Strahlungsfunktion wurde von ihm vorher aufgestellt, bevor WIEN sie für den schwarzen Körper aus gewissen theoretischen Betrachtungen ableitete.

Aus der aufgestellten Formel ergeben sich folgende Beziehungen:

I. Für das Intensitätsmaximum muß sein

$$\lambda T = \frac{c_2}{\alpha} \quad .$$



Figur 104.

II. Die Energiekurve hat, wenn man die maximalen Werte der Intensität einführt, die Gleichung

$$\frac{E}{E_m} = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda} e^{\frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda}}\right)^{\alpha} \quad .$$

---

[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. **58**. 455. 1896; **60**. 662. 1897.

Digitized by Google

III. Die Isochromaten haben die Gleichung

$$\log E = \gamma_1 - \frac{\gamma_2}{T} \quad ,$$

wo

$$\gamma_1 = \log c_1 - \alpha \log \lambda \quad , \qquad \gamma_2 = \frac{c_2 \log e}{\lambda} \quad .$$

IV. Die Gesamtstrahlung wird

$$\Sigma = c'' T^{\alpha - 1} \quad .$$

Die Konstanten der obigen Formel, durch welche die Beobachtungen am besten dargestellt worden, waren;

	α	c_1	c_2	$\frac{c_2}{\alpha}$
Eisenoxyd . .	5,609	1946000	10470	2609
Kupferoxyd .	5,5601	1611000	14245	2562
Lampenruß . .	5,5279	1566000	14500	2623
Kohlen . . .	5,087 bis 5,576	1009000 bis 1687000	13670 bis 13830	2606 bis 2505
Platin	6,4233	614700	15000	2336

Es geht aus diesen Messungen hervor, daß angenähert die Gesetze der Strahlung des schwarzen Körpers auch für diese Körper ihre Gültigkeit haben, nur mit einer weiteren, von Körper zu Körper sich ändernden Konstanten α und mit Konstanten c_1 und c_2, die auch für die verschiedenen Körper verschieden sind. Da für den schwarzen Körper das WIENsche Gesetz nicht ausreicht, sondern durch das PLANCKsche zu ersetzen ist (oben p. 388), so würde wohl besser die Darstellung auch dieser Emissionskurven durch eine Formel

$$E = \frac{c_1}{\lambda^\alpha} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{T\lambda}} - 1}$$

zu versuchen sein, obwohl vermutlich in dem hier benutzten Intervall von λ nur T dadurch keine merklich andere Darstellung der Beobachtungen erzielt werden würde. Nur die Konstanten würden etwas andere Werte bekommen.

Von Wichtigkeit ist erstens, daß das Maximum von λT für die annähernd schwarzen Körper Eisenoxyd, Kupferoxyd, Lampenruß und Kohlen zwar etwas andere Werte hat, als für den schwarzen Körper, aber doch nicht gar zu sehr abweichende. Dagegen ist die Konstante für Platin merklich geringer. Der Exponent α, der für den schwarzen Körper $= 5$ ist, ergibt sich für die genannten Körper etwas größer, mindestens $= 5{,}087$, während er für Platin bedeutend größer, größer als 6,4, sich erweist. Die Gesamtstrahlung folgt der Potenz $\alpha - 1$ der absoluten Temperatur, sie würde danach für das Platin der Formel

$$\Sigma = \sigma' T^{5,4}$$

entsprechen.

Jedenfalls sieht man, daß von den untersuchten Substanzen das Platin am meisten abweicht von dem Verhalten des schwarzen Körpers, was bei einem so stark reflektierenden Körper nicht verwunderlich ist, und was auch wahrscheinlich bei den anderen Metallen, wenn man sie unoxydiert auf hohe Temperaturen bringen kann, der Fall sein wird.

Das Platin und überhaupt die Metalle stellen also für die Emission ein Extrem in einem Sinne dar, während es der schwarze Körper im anderen Sinne ist.

Digitized by Google

170. Eine eingehende Untersuchung des Platins in bezug auf seine Emission haben auch LUMMER und KURLBAUM, sowie LUMMER und PRINGSHEIM vorgenommen.

LUMMER und KURLBAUM[1] untersuchten die Gesamtstrahlung des Platins und fanden, daß diese fast genau der fünften Potenz der absoluten Temperatur proportional ist. Dann bestimmten LUMMER und PRINGSHEIM[2] die Energieverteilung im Spektrum des Platins zwischen den absoluten Temperaturen 802° und 1845°. Es erwies sich auch hier, daß für das Maximum die Formel $\lambda T = A$ erfüllt ist und zwar war die Konstante c bei ihrem Versuche 2630, während sie für den schwarzen Körper 2940 war. Die Intensitätskurven waren ganz ähnlich denen des schwarzen Körpers, sie ließen sich aber nicht genügend durch die Formel

$$E = \frac{C}{\lambda^6} e^{-\frac{c}{T\lambda}}$$

darstellen, wie man vermuten könnte, da die Gesamtstrahlung $\Sigma = \sigma T^5$ ist.[3]

Eine gute Darstellung der Intensitätskurven des Platins ergibt sich, wenn man zu einem, dem Platin zugehörigen λ_m eine Temperatur x aus der Gleichung $\lambda_m x = c$ berechnet, wo aber c den Wert für den schwarzen Körper 2940 hat und wenn man die zu dieser Temperatur gehörige Intensitätskurve aus der Gleichung

$$E = \frac{C}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda x}}$$

berechnet. Diese Gleichung stellt dann die zu dem angenommenen λ_m gehörige Intensitätskurve vollkommen wieder.

171. Nachdem so gefunden wurde, daß die beiden Extreme — schwarzer Körper und Platin — ähnlichen Gesetzen gehorchen, daß die Gleichung $\lambda T = A$ für das Maximum bei beiden gilt, nur mit verschiedenen Werten der Konstanten, hat man ein Mittel für irgend einen leuchtenden Körper, dessen Emission in den Bereich der Extreme — schwarzer Körper, Platin — fällt, die Temperatur in zwei nicht weit voneinander abweichende Grenzen einzuschließen, falls man nur die Wellenlänge maximaler Intensität bestimmt hat.

So haben LUMMER und PRINGSHEIM[4] für einige leuchtende Körper die Temperaturen zwischen das Maximum $2940/\lambda_m$ und Minimum $2630/\lambda_m$ eingeschlossen, indem sie λ_m bestimmten, eine Bestimmung übrigens, die nicht sehr genau ist.

	λ_m	T_{max}	T_{min}
Bogenlampe . .	0,7 μ	4200 abs.	3750 abs.
Nernstlampe . .	1,2	2450	2200
Gasglühlicht . .	1,2	2450	2200
Glühlampe . .	1,4	2100	1875
Kerze	1,5	1960	1750
Argandbrenner .	1,55	1900	1700

Die Berechtigung, eine dieser beiden Zahlen 2940 oder 2630 auf die leuchtenden Flammen anzuwenden, wird aber bestritten.[5]

[1] O. LUMMER und F. KURLBAUM, Sitzber. phys. Ges. Berlin **17.** 106. 1898. — [2] O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin **1.** 215. 1899. — [3] Siehe auch D. A. GOLDHAMMER, DRUDEs Ann. **4.** 828. 1901. — [4] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Verh. phys. Ges. Berlin **1.** 215. 1899; **3.** 36. 1901. — [5] Siehe F. KURLBAUM, Phys. Ztschr. **3.** 187. 232. 1902. O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, ibid. **3.** 233. 1902. G. W. STEWART, ibid. **4.** 1. 1903.

Digitized by Google

Weiteres über diese Temperaturmessungen auf Grund der Strahlungsgesetze siehe in dem Kapitel „Thermometrie".[1]

Die Energieverteilung im Spektrum von Glühlampen hat NICHOLS[2] mittels der Thermosäule untersucht. Bei berußten Kohlenfäden ist die Gesamtstrahlung (bei gleichen Watt) kleiner als bei nicht berußten und das Maximum liegt bei der berußten weiter zum Ultrarot zu, als bei der nicht berußten.

STEWART[3] hat das Emissionsspektrum des Azetylenlichtes mit dem Radiomikrometer untersucht.

172. Die Emissionsspektra des Glases und Quarzes, die galvanisch erhitzt waren, hat Z. P. BOUMAN[4] durch Steinsalzprismen und Linsen entworfen und mit dem Radiomikrometer in JULIUSscher Aufhängung die Energie gemessen. Die Emissionskurven haben den gewöhnlichen Verlauf und zeigen ein Maximum der Energie bei 4,6 μ für Glas und für 4,9 μ für Quarz. Bei Temperaturänderungen von 200—575° verschieben sich die Maxima ein wenig, etwa proportional T^{-6}. Kleine Vertiefungen in der Energiekurve, die auch bei den Absorptionsmessungen sich zeigten, dürften sekundären Ursprungs sein. Die Emission des Quarzes, Glimmers und Glases wurde auch von ROSENTHAL[5] ausführlich untersucht.

173. Die Wärme und Lichtstrahlung einiger Oxyde hat FERY[6] bolometrisch gemessen, insbesondere um Aufklärungen über die Strahlung des Auerbrenners zu gewinnen. Es wurde untersucht Retortenkohle, Chromoxyd, Platin, Kalk, Magnesia, die Erden von Zirkon, Lanthan, Thorium und Cerium und Mischungen aus diesen. Die Erden strahlen bei gleichen Temperaturen sehr verschieden stark. Ceroxyd besitzt ein viel größeres Emissionsvermögen als Thoroxyd. Die Strahlung des Auerbrenners selbst ist, wie es scheint, reine Temperaturstrahlung.[7]

Eine Reihe weiterer Beobachtungen über die Emission fester Körper sind schon oben (Nr. 134, 135, 140, 141) bei der Frage nach dem STEFANschen Strahlungsgesetz angeführt worden.

174. Die Emission des Steinsalzes bei Temperaturen bis zu etwa 100° ist von ABRAMCZYK[8] untersucht worden. Er kommt zu dem Schluß, daß Steinsalz durchaus nicht etwa Wärme einer Strahlenart, oder eines kleinen Strahlenbezirkes aussendet, also daß die Emission durchaus nicht monochromatisch ist. Bei dünneren Steinsalzplatten ist sie homogener als bei dünnen. RUBENS und ASCHKINASS[9] kritisieren die Arbeit von ABRAMCZYK, zeigen, daß die Inhomogenität der ausgesendeten Strahlen sehr bedeutend ist (durch Zerlegung mittels des Beugungsgitters finden sie ein Spektrum, welches mehr als eine Oktave umfaßt), bestreiten daher die Richtigkeit der von ABRAMCZYK angegebenen Reflexionswerte und machen schließlich darauf aufmerksam, daß es allgemein nicht notwendig ist, daß ein Körper mit glatter Oberfläche ein Maximum der Emission an den Stellen metallischer Reflexion zeigt. Denn obwohl der Absorptionskoeffizient an diesen Stellen groß ist, wird doch in Wirklichkeit wenig absorbiert, weil die Hauptmenge reflektiert wird. Es kann daher sogar ein blanker Körper an den Stellen der metallischen Absorption sogar ein Minimum der Emission zeigen.

175. Im Mondspektrum liegt das Maximum der Intensität bei sehr großen Wellenlängen zwischen 10 und 20 μ. Eine Untersuchung von LANGLEY[10]

---

[1] Daß auch bei Gasspektren das Maximum der Intensität bei steigender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen rückt, suchte K. LANGENBACH (DRUDES Ann. **10.** 789. 1903) an Wasserstoff, Lithium, Helium zu beweisen. S. a. H. KAYSER, BOLTZMANN-Festschr. p. 38. 1904. — [2] E. L. NICHOLS, Phys. Rev. **2.** 260. 1895. — [3] G. W. STEWART, Phys. Rev. **14.** 257. 1901. — [4] Z. P. BOUMAN, Diss. Amsterdam 1897. 91 Seiten. Zittingsverst. Akad. Amst. 1896/97. p. 438; Beibl. **21.** 589. 1897. — [5] H. ROSENTHAL, WIED. Ann. **68.** 783. 1899. — [6] M. FERY, C. R. **134.** 977. 1902; Journ. de Phys. (4) **2.** 97. 1903. — [7] CH. E. ST. JOHN, WIED. Ann. **56.** 433. 1895. S. a. für die Nernstlampe L. R. INGERSOLL, Phys. Rev. **17.** 371. 1903. — [8] M. ABRAMCZYK, ibid. **64.** 625. 1898. — [9] H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, ibid. **65.** 255. 1891. — [10] S. P. LANGLEY, National Ac. of Scienes **4.** 107. 1889; SILL, Journ. (3) **38.** 421. 1889.

Digitized by Google

gibt die Energiekurve der Mondstrahlung genauer. Das Spektrum fängt bei $\lambda = 0{,}48\,\mu$ (im Blau) an, ein erstes Maximum erreicht die Intensität bei $1{,}5\,\mu$. Dies rührt von den reflektierten Sonnenstrahlen her. Bei $3{,}1\,\mu$ ist eine schwache Depression der Energiekurve vorhanden, bei $\lambda = 7\,\mu$ eine starke Depression. Beide rühren von irdischer Absorption her. Bei $\lambda = 14\,\mu$ hat die Mondstrahlung ihr Maximum, während ein LESLIEscher Würfel von 100^0 es bei $\lambda = 8\,\mu$ hat. Diesem Maximum entspricht eine Temperatur des Mondes zwischen -20 und 0^0.[1]

d) Gesamtstrahlung von Lichtquellen.

176. Eine absolute Messung der Strahlung einer Glühlampe (Fokuslampe von SVEA in Stockholm 32 Kerzen) und der HEFNERschen Lampe hat K. ÅNGSTRÖM mit seinem Kompensationspyrheliometer[2] ausgeführt. Für die Hefnerlampe ergab sich als ein Näherungswert, daß sie 18,2 g Cal. pro min und cm^2 in horizontaler Richtung strahlt.

177. Eine bolometrische Messung der Gesamtstrahlung von Lichtnormalen haben CLAYTON, SHARP und TURNBULL[3] vorgenommen. Sie untersuchten die deutsche Vereinskerze, die englische Normalkerze, die Carcellampe, die Methven-, Pentan- und Amylacetatlampe. Ihr Ziel war wesentlich ein praktisches, sie wollten die Konstanz der Normalen prüfen. Am konstantesten erwies sich die Hefnerlampe. Unter der Annahme, daß das Emissionsvermögen der deutschen, englischen und Hefnerkerze dasselbe ist, ergibt sich aus der Messung der Gesamtstrahlung auch das Verhältnis der Lichteinheiten. Es wurde gefunden

$$\text{I.}\quad \frac{\text{Deutsche Kerze}}{\text{Englische Kerze}} = 1{,}2275\ ,\qquad \text{II.}\quad \frac{\text{Hefnerkerze}}{\text{Englische Kerze}} = 0{,}9415\ .$$

VIOLLE fand für I. 1,18, für II. 0,98.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt für I. 1,05, für II. 0,88.

178. Das Verhältnis der Energie L der sichtbaren Strahlung zu der Energie der Gesamtstrahlung Σ einiger Lichtquellen hat GEER[4] nach der NICHOLSschen Methode untersucht, indem er einerseits die Gesamtstrahlung maß, andererseits dieselbe durch Wasser und durch eine Lösung von Jod und Schwefelkohlenstoff passieren ließ und den Restbetrag maß. Es ergab sich so

	L/Σ		L/Σ
Argandbrenner	0,0161	Azetylen	0,105
Glühlampe[5]	0,060	Geislerröhre	0,320
Bogenlicht	0,104	Quecksilberlampe	0,409—0,479

e) Das Emissionsverhältnis.

179. Wenn man für jede Temperatur und Wellenlänge das Verhältnis der Emission eines beliebigen Körpers zu der des schwarzen Körpers kennt, so ist damit die Emission des beliebigen Körpers vollkommen für alle Wellenlängen und Temperaturen bekannt. Dieses Verhältnis

$$\frac{E}{e} = J$$

---

[1] Betrachtungen über die Temperatur des Mondes s. F. W. VERY, Astrophys. Journ. **8.** 199. 265. 1898. — [2] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **67.** 633. 1899. — [3] CLAYTON, H. SHARP und W. R. TURNBULL, Phys. Rev. **2.** 1. 1894; Beibl. **19.** 170. 1895. — [4] W. C. GEER, Phys. Rev. **16.** 94. 1903. — [5] Für eine Glühlampe bei verschiedenen Stromintensitäten hat F. FISCHER, Diss. Breslau 1903; Beibl. **27.** 1076. 1900 ausgedehnte Messungen angestellt.

Digitized by Google

wollen wir das Emissionsverhältnis nennen. Es ist eine Funktion von Wellenlänge und Temperatur. Nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz

$$\frac{E}{A} = e$$

ist das Emissionsverhältnis gleich der Absorption des betreffenden Körpers.

Man kann für eine feste Temperatur entweder das Emissionsverhältnis bei einer bestimmten Wellenlänge ermitteln, oder man kann das Verhältnis der Emissionen für die Gesamtheit aller Wellenlängen, also für die Gesamtstrahlung ermitteln. Ersteres wollen wir das spektrale Emissionsverhältnis J, letzteres das integrale Emissionsverhältnis K nennen. Es ist

$$K = \frac{\Sigma}{S} \quad ,$$

wo Σ und S die Gesamtstrahlungen des untersuchten Körpers und des schwarzen Körpers für dieselbe Temperatur sind. Da zwar der schwarze Körper dem STEFANschen Gesetz folgt, ein anderer Körper aber nicht, so kann K eine Funktion der Temperatur sein und wird es im allgemeinen sein.

Bevor der schwarze Körper realisiert wurde, hat man gewöhnlich Ruß als schwarzen Körper angesehen und das Emissionsverhältnis auf Ruß bezogen, was namentlich bei dem integralen Emissionsverhältnis und bei niedrigen Temperaturen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem Verhältnis zu dem schwarzen Körper ausmacht. Man bezeichnet auch das Emissionsverhältnis als das Emissionsvermögen eines Körpers.

1. Erste Versuche.

180. Das integrale Emissionsverhältnis der Körper wurde zuerst in exakter Weise von LESLIE[1] bestimmt. Er überzog die vier Seiten des nach ihm als LESLIEscher Würfel bezeichneten Würfels mit den verschiedenen Substanzen, deren Emissionsverhältnis miteinander verglichen werden sollte. Er füllte den Würfel mit kochendem Wasser und betrachtete die Temperaturerhöhungen, die ein in den Brennpunkt eines Hohlspiegels gestelltes Differentialluftthermometer durch die Ausstrahlung erfuhr. Diese Temperaturerhöhungen waren den Emissionsverhältnissen proportional. Indem er die integrale Emission des Rußes = 100 setzte, fand er so das integrale Emissionsverhältnis K in Prozenten

	K (%)		K (%)
Ruß	100	Graphit	75
Papier	98	Rauhes Blei	45
Harz	96	Quecksilber	20
Siegellack	95	Blankes Eisen	19
Kronglas	90	Poliertes Eisen	15
Tusche	88	Zinn	12
Eis	85	Gold	12
Mennige	80	Silber	12
Glimmer	80	Kupfer	12

Die Metalle zeigen ein sehr kleines Emissionsverhältnis, welches hierbei noch für die meisten Metalle als gleich erschien.

[1] J. LESLIE, Inquiry into the nature of heat 1804. Frühere Versuche: G. W. RICHMANN, Nova Comment. Petropol. **4**. 1752—53. B. TH. RUMFORD, Phil. Trans. 1805. p. 77 178; GILB. Ann. **17**. 37—40. 218. 1804.

Digitized by Google

2. Einfluß der Dicke und Beschaffenheit der strahlenden Schicht.

181. Dieses Emissionsverhältnis ist aber zunächst von der Dicke der angewandten Schicht abhängig. Dies hatten schon LESLIE und nach ihm DESPRETZ[1] und BACHE[2] eingesehen; ausführliche Versuche darüber machte jedoch erst MELLONI.[3] Er füllte den Würfel mit Wasser von 50° und überzog die vier Seiten mit vier verschieden dicken Firnisschichten. Die Thermosäule ergab die Ablenkungen bei der

ersten	zweiten	dritten	vierten Firnisschicht
9,3°	13,9°	17,8°	21,3°.

Weiter bei der

vierten	fünften	sechsten	siebenten Firnisschicht
21,3°	24,5°	27,4°	29,9°

und so ging das weiter bis 16 Firnisschichten, die zusammen 0,043455 mm dick waren, aufgetragen wurden. Erst dann war die Ablenkung der Thermosäule konstant = 40,9°. Bei Ruß mußte er 25—30 gleiche Schichten auftragen, ehe die Ausstrahlung konstant wurde. Dagegen zeigten Goldblättchen diese Erscheinung nicht. Die Erklärung dafür ist einfach die, daß die Ausstrahlung nicht bloß von der Oberfläche, sondern auch aus tieferen Schichten stattfindet.[4] Für Platinschwarz und Ruß hat dasselbe F. KURLBAUM[5] gezeigt. Bei einer Schichtdicke von ca. 100 mg Platinschwarz oder ca. 35 mg Ruß auf den Quadratzentimeter erhält man das Maximum der Strahlung, welches für lange Wellen, bis 8 μ, der des schwarzen Körpers nahekommt. Für längere Wellen ist Platinschwarz und Ruß wieder durchlässiger.[6] Daß die Temperaturdifferenz bei einem erhitzten Metall, welches berußt ist, oder bei einem berußten Bolometer zwischen der Oberfläche und dem Innern nicht erheblich ist, hat KURLBAUM[7] durch besondere Messungen gezeigt. Trägt man mehr und mehr Schichten einer Substanz auf ein Metall auf, so bekommt man für eine gewisse Schichtdicke ein Maximum des Emissionsverhältnisses, weil die Temperatur an der Oberfläche mit der Dicke der Schicht abnimmt.[8]

Zweitens zeigte sich das Emissionsvermögen wesentlich abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche, ob sie rauh oder geritzt, poliert u. dergl. ist.[9] MELLONI suchte zuerst nachzuweisen, daß das Ritzen nur insofern von Einfluß ist, als es die Härte und Dichtigkeit der Substanz (namentlich bei Metallen) verändert. Diesen Schluß konnte KNOBLAUCH[10] durch Versuche mit gegossenen und gewalzten Bleiplatten ebenso wie mit Kupferplatten bestätigen. Platten von Achat, Elfenbein, Marmor haben dasselbe Ausstrahlungsvermögen, ob sie poliert oder geritzt sind, weil bei ihnen durch das Ritzen die Dichtigkeit nicht geändert wird. Dagegen zeigte MELLONI, daß bei weichem Silber das Ritzen eine Verdichtung, bei hartem eine Auflockerung hervorbringt.

Die aus diesen Resultaten sich ergebenden Vorsichtsmaßregeln im Auge behaltend, fand MELLONI[11] folgende relative Werte für das integrale Emissionsverhältnis (bei 100°):

[1] B. DESPRETZ, Ann. Chim. Phys. (3) **6.** 184. 1842. — [2] A. D. BACHE, SILL. Journ. **30.** 16. 1843. — [3] M. MELLONI, C. R. **20.** 575. 1845; POGG. Ann. **52.** 580. 1841; **65.** 101. 1845. — [4] Siehe H. KNOBLAUCH, POGG. Ann. **70.** 205. 337; **71.** 1. 1847. — [5] F. KURLBAUM, WIED. Ann. **67.** 846. 1899; s. auch E. VILLARI, Nuov. Cim. (4) **11.** 436. 1900; Phys. Ztschr. **2.** 87. 291. 1901. F. KURLBAUM, ibid. **2.** 147. 1901. — [6] S. a. K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **36.** 715. 1893; Beibl. **23.** 97. 1899. — [7] F. KURLBAUM, DRUDES Ann. **2.** 546. 1900. — [8] E. VILLARI, Nuov. Cim. (3) **3.** 5. 1878. — [9] LESLIE, l. c. M. MELLONI, POGG. Ann. **45.** 57. 1830. — [10] H. KNOBLAUCH, ibid. **70.** 205. 327; **71.** 1. 1847. — [11] M. MELLONI, ibid. **35.** 1. 1827.

Digitized by Google

	K (%)		K (%)
Ruß	100	Tusche . . .	85
Bleiweiß . . .	100	Gummilack . .	72
Hausenblase .	91	Metalle . . .	12

Auch hier zeigten die verschiedenen Metalle sich noch als gleich.

182. MAGNUS[1] hat den Einfluß, den das Rauhmachen der Oberfläche von Metallen auf die Emission der Wärme hat, genau beim Platin untersucht.

Die erste Frage war, ob eine glatte Platinfläche und eine durch Bedecken mit Platinschwamm rauh gemachte (welche letztere doppelt so viel Wärme ausstrahlt als die erste), ob diese sich durch die Qualität der ausgesandten Wärmestrahlen unterscheiden oder nur dadurch, daß die mit Platinschwamm bedeckte mehr strahlende Oberfläche hat. Im ersteren Falle müßten von verschiedenen Substanzen, durch die die Strahlen hindurchgehen, prozentisch ungleiche Mengen absorbiert werden, im letzteren Falle prozentisch gleiche Menge. Die Substanzen, durch welche die Strahlen hindurchgeschickt wurden, waren Platten von Steinsalz, Kalkspat, Bergkristall, Rauchtopas, Achat, Spiegelglas, Flintglas je 6—7 mm dick, ferner rotes, oranges, gelbes, grünes, blaues, violettes Glas, sowie farbloses, glatt und rauh, je 2 mm dick. Alle diese Substanzen absorbierten von beiden strahlenden Flächen prozentisch gleiche Mengen. Dagegen zeigten Alaunplatten ganz beträchtliche Unterschiede.

Von der auf die Alaunplatten aufgefallenen Wärme gingen hindurch

Nr.	Dicke der Platte	vom glatten Platin	vom platinierten Platin	Nr.	Dicke der Platte	vom glatten Platin	vom platinierten Platin
1	1,5 mm	7,77 %	4,34 %	4	8,0 mm	4,07 %	2,28 %
2	—	4,16	2,33	5	9,5	3,00	1,73
3	6,5	4,07	2,32	6	9,25	3,14	1,9

Ähnlich verhielten sich Platten von Kopal. Daraus folgt, daß die platinierte Platinplatte entweder andere Wärmefarben aussendet, oder die gleichen Wärmefarben, aber in verschiedenen Intensitäten ausstrahlt.

Figur 105.

Um dies näher zu untersuchen, wurden die beiden Platinflächen durch eine Bunsenflamme erhitzt und die von ihnen ausgesandten Strahlen prismatisch durch Steinsalzprismen und Steinsalzlinsen zerlegt. Die erhaltenen Resultate zeigt die Figur 105. Die Kurven geben die Intensitäten des ausgestrahlten Lichtes von glattem und platiniertem Platin, welche in einer Bunsenflamme zum Leuchten gebracht wurden. Sie zeigen, daß das Maximum der Emission in den dunklen Teil des Spektrums fällt, und zwar bei allen ziemlich an dieselbe Stelle. Dieses Maximum ist für die platinierte Platte etwa doppelt so groß als für die glatte, während in dem sichtbaren Teile des Spektrums nur eine unbedeutende Vergrößerung der Intensität durch das Platinieren stattfindet. Die

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. **124**. 476. 1865.

Digitized by Google

Flächenräume, welche die Kurven umschließen, geben die gesamte Wärmemenge beider Spektren. Diese verhalten sich beim glatten und platinierten Platin wie 10:28, während der Bruchteil der leuchtenden Strahlen im glatten Platin 0,1, im platinierten 0,068 beträgt. Daraus folgt, daß die größere Wärmemenge, welche das rauhe (platinierte) Platin bei derselben Temperatur abgibt, nicht auf einer gleichmäßigen Steigerung aller von ihm ausgehenden Wärmefarben beruht, sondern daß es die im Rot und Ultrarot befindlichen Strahlen sind, welche vorzugsweise an Intensität zunehmen. Das spektrale Emissionsverhältnis ist also für platiniertes Platin ein anderes als für glattes.[1]

Die Erklärung von MAGNUS wurde auch von SALM-HORSTMAR[2] bestätigt, der die Strahlung einer mit kohlensaurem Natron überzogenen Platinplatte untersuchte.

CHRISTIANSEN[3] führte den Einfluß der Rauhigkeit der Oberfläche auf das Emissionsvermögen darauf zurück, daß auf eine solche Fläche fallende Strahlen zum Teil mehrfache Reflexion und daher mehrfache Absorption erfahren, wonach aus dem KIRCHHOFFschen Gesetz auch ein erhöhtes Emissionsvermögen einer solchen Fläche folgt.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Emission haben MASSON und COURTÉPÉE[4] angestellt.

3. Emissionsverhältnis verschiedener Körper.

183. Eine ausführliche und exakte Untersuchung über das integrale Emissionsverhältnis der Körper stellten DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[5] an, wobei sie insbesondere die Verschiedenheit der Emission bei Verschiedenheit der Oberfläche besonders berücksichtigten. Sie arbeiteten mit dem LESLIEschen Würfel und einer Temperatur von 160° und fanden:

Ruß	100	Reines Silber, geglättet	2,38
Platin	10,8	„ „ (10—12 Stunden auf 120° gehalten)	2,37
gewalztes Platin	10,74	Blattgold	4,28
poliertes Platin	9,09	Kupfer	4,9
Silber, auf Cu niedergeschlagen, matt	5,37	Kupfer, in Blättchen	5,55
desgl. Silber geglättet	2,10		
Reines Silber, gewalzt	2,94		

Da die Ausstrahlung des Rußes und der Metalle so sehr verschieden ist, verwandten die Verfasser zur Vergleichung indirekte Methoden. Sie ließen z. B. eine Silberfläche durch eine Öffnung von bestimmter Größe auf die Thermosäule strahlen und fanden eine Ablenkung von 6,6°. Die Rußfläche von derselben Temperatur ließen sie dagegen durch eine Öffnung strahlen, die nur der 7,3. Teil der früheren war und erhielten eine Ablenkung von 30,7°. Daraus ergab sich die Emission des Silbers zu der des Rußes wie 2,9:100. LESLIE hatte 12:100, DULONG und PETIT[6] 16:100 gefunden. Hier zeigten also die verschiedenen Metalle verschiedenes Emissionsverhältnis.

MAGNUS[7] fand folgende Emissionsverhältnisse von Körpern, die auf 120° erhitzt waren.

Geschwärzte Silberplatte (Ruß)	100	Sylvinplatte, 3 mm dick	17
Glasplatte, 2 mm dick	64	Steinsalzplatte, 3 mm dick	13
Flußspatplatte, 10 mm dick	45,5	Silberplatte, 1 mm dick, poliert	8,7

[1] S. auch J. T. BOTTOMLEY, Phil. Mag. (6) **4.** 560. 1902. — [2] SALM-HORSTMAR, POGG. Ann. **123.** 653. 1864. — [3] C. CHRISTIANSEN, WIED. Ann. **20.** 364. 1884. — [4] A. MASSON u. COURTÉPÉE, C. R. **25.** 936. 1847; **27.** 352. 1848. — [5] H. DE LA PROVOSTAYE und P. DESAINS, ibid. **22.** 825. 1139. 1846; **34.** 951. 1852. — [6] P. L. DULONG u. A. PETIT, Ann. Chim. Phys. **7.** 1818. — [7] G. MAGNUS, POGG. Ann. **139.** 437. 1876.

Digitized by Google

ROSSETTI[1] bestimmte mittels der Thermosäule das Emissionsvermögen von folgenden Körpern, die durch einen Bunsenbrenner auf 700 bis 800° erhitzt waren.

Kupfer, mit Ruß bedeckt	100	Platin	35
Kupfer	94,3	Magnesiumoxychlorid	58
Eisen	88,2		

Offenbar wirkte die mit Ruß bedeckte Kupferplatte bei dieser hohen Temperatur nicht wie Ruß, sondern nahezu wie Kupfer.

TYNDALL[2] brachte fein verteiltes Pulver auf die Würfelflächen und erhielt folgende Resultate für das Emissionsverhältnis K, bezogen auf Ruß = 100.

	K (%)		K (%)
Ruß	100	Schwefelcalcium	84,6
Jodkupfer	97,6	Antimonoxysulfid	83,9
Schwefeleisen	97,2	Kohlensaurer Kalk	83,6
Eisenoxydoxydul	96,8	Dreifach Schwefelantimon	82,6
Zinkoxydhydrat	95,7	Flußspat	81,5
Schwefelkupfer	94,0	Chlorsilber (schwarz)	70,0
Eisenoxyd	93,3	Chlorbaryum	69,5
Kohlensaures Zink	92,5	Chlorkadmium	67,2
Schwefelsaurer Kalk	92,5	Chlorblei	66,0
Kobaltoxyd	91,4	Jodblei	56,3
Kupferchlorür	91,1	Schwefelquecksilber	55,5
Schwefelkadmium	90,8	Quecksilberjodür	55,5
Bleioxyd	88,3	Kochsalz	49,1
Chromsaures Blei	88,1	Schwefelmilch	48,3
Schwefelsaurer Baryt	85,2	Quecksilberjodid	47,2
Schwefelmolybdän	84,9	Steinsalz	42,0

Auch VILLARI[3] hat das Emissionsverhältnis von Pulvern bei verschiedener Dicke der Schicht untersucht, indem er sie auf den LESLIEschen Würfel auftrug. Es ergab sich, daß jede Substanz bei einer bestimmten Dicke ein Maximum der Emission zeigte, indem nämlich einerseits die Zahl der strahlenden Schichten wächst, andererseits aber die Temperatur der äußeren Schichten abnimmt. Die Dicke der größten Emission ergab sich (wenn der Würfel 100° hatte) bei

Steinsalz	3,450 mm	Mennige	0,145 mm
Rote Erde von Siena	0,226	Englisch Rot	0,197
Zinnober	0,217	Chinesische Tusche	0,030
Ruß	0,172		

Derselbe Autor untersuchte auch die Absorption der von diesen Substanzen ausgehenden Strahlen in Glas, Glimmer, Steinsalz und Flußspat und fand:

1. Pulverförmige und kaum spiegelnde Substanzen (gestoßenes Steinsalz, Mennige, Zinnober, Bleiweiß, englisch Rot, Rot von Siena) senden Strahlen aus, die von Glas, Glimmer, Steinsalz und Flußspat weniger durchgelassen werden, als die Strahlen des Rußes.

2. Kompakte und spiegelnde Substanzen (Glas, kristallisierter Gips, Glimmer) senden Strahlen aus, die durch die obigen Substanzen besser hindurchgelassen werden, als die des Rußes.

In derselben Weise hat VAN DEVENTER[4] gefunden, daß Pulverschichten von bestimmter Dicke ein Maximum der Absorption besitzen. Er benutzte als strahlenden Körper einen LESLIEschen Würfel bei 100° und konnte die Pulver ohne Klebemittel anwenden. Die wirkliche Dicke der Pulverschichten wurde aber nicht bestimmt. Wegen des Maximums der Absorption und Emission, das ja für gewöhnlich nicht gerade angewendet wurde, weichen die Reihen der Körper

[1] F. ROSSETTI, R. Acc. dei Linc. (3) **2**. 1. 1878. — [2] J. TYNDALL, Phil. Mag. (4) **22**. 1866. — [3] E. VILLARI, Nuov. Cim. (3) **3**. 5. 1878; Beibl. **3**. 33; s. auch K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **26**. 253. 1885. — [4] VAN DEVENTER, Inaug.-Diss. Leiden 1879; Beibl. **4**. 46; s. auch L. GODARD, C. R. **102**. 515. 1233. 1888.

Digitized by Google

bei verschiedenen Beobachtern wesentlich ab. So erhielt der Verfasser folgende Reihenfolge des Absorptionsvermögens, die der Reihenfolge derselben Substanz in bezug auf das Emissionsvermögen nach TYNDALL gegenübergestellt ist.

Absorption (DEVENTER) im Maximum	Emission (TYNDALL)
Schwefelmilch	Schwefelmilch
Calciumsulfid	Calciumkarbonat
Calciumkarbonat	Antimonoxysulfid
Bleichromat	Calciumsulfid
Baryumsulfat	Baryumsulfat
Antimonoxysulfid	Bleichromat
Ruß	Ruß

Das Emissionsvermögen von dicken und dünnen Platten von Kohle, Glas, Steinsalz, Kupfer, Eis, Kalk, Sandstein hat VERY[1] bei mäßigen Temperaturen untersucht, um daraus Anhaltspunkte für die Temperatur des Mondes zu finden.

4. Das Emissionsverhältnis der Metalle.

184. Die Resultate von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, daß die Metalle ein sehr verschiedenes Emissionsvermögen haben, sind mehrfach angezweifelt worden, aber mit Unrecht. Vor DE LA PROVOSTAYE und DESAINS hatte MELLONI[2] allerdings das Emissionsvermögen aller Metalle als gleich gefunden und auch LESLIE (oben Nr. 180) hatte nur geringe Abweichungen bei Eisen, Blei und Quecksilber gefunden. Aber auch nach den Versuchen von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, welche die Emission des Platins bei 160° als viermal so groß, wie die des Silbers angegeben hatten, wurden verschiedentlich ganz andere Werte ermittelt. So fand H. F. WEBER[3], daß das Emissionsvermögen des Platins nur 1,032 mal so groß wie das des Silbers sei. WIEDEBURG[4], der eine eigene Untersuchung der Emission der Metalle gewidmet hat, fand (bei 100°) für Silber, Kupfer, Gold, Aluminium, Zink, Kadmium, Nickel, Zinn, Platin, Blei Emissionsvermögen, die der Reihe nach nur um 1—36% voneinander abwichen, während Antimon und Wismut allerdings ca. $2\frac{1}{2}$ mal so großes Emissionsvermögen haben sollen als Silber. Er wies einen Einwand von GRAETZ[5] gegen H. F. WEBER aus diesem Grunde zurück. Indes sind die Versuche von WIEDEBURG sicher fehlerhaft, durch fremde Strahlungen gefälscht.[6] HAGEN und RUBENS[7] haben gelegentlich die Gesamtstrahlung bei 100° einiger Metalle gemessen, wobei fremde Strahlungen sicher ausgeschlossen waren und folgende Zahlen erhalten, denen die von WIEDEBURG gegenübergestellt sind.

Gesamtstrahlung bei 100°.

Beobachter	Silber	Platin	Stahl	Manganin
HAGEN und RUBENS .	1,00	4,65	6,66	8,00
WIEDEBURG	1,00	1,23	1,36	1,32

185. Ferner aber haben HAGEN und RUBENS[8] auch das spektrale Emissionsverhältnis der Metalle für die Wellenlänge $\lambda = 25{,}5\,\mu$ (Reststrahlen des Flußspats) gemessen. Die Metalle wurden dabei durch siedendes Anilin auf ca. 170° gehalten. Sie strahlten durch Diaphragmen auf eine Flußspatfläche, die die Strahlen auf zwei bis drei andere Flußspatflächen reflektierte, so daß schließlich nur die Reststrahlung des Flußspats übrig blieb, die in bekannter Weise durch eine

[1] F. W. VERY, Astrophys. Journ. 8. 199. 1898. — [2] M. MELLONI, POGG. Ann. 35. 572. 1835. — [3] H. F. WEBER, Berl. Akad. Ber. 1888. p. 933. — [4] O. WIEDEBURG, WIED. Ann. 66. 92. 1898. — [5] L. GRAETZ, ibid. 36. 857. 1889. — [6] F. KURLBAUM, ibid. 67. 846. 1899. — [7] E. HAGEN u. H. RUBENS, DRUDEs Ann. 11. 888. 1903 Anm. — [8] E. HAGEN u. H. RUBENS, ibid. 11. 888. 1903.

Digitized by Google

RUBENSsche Thermosäule gemessen wurde. Es wurde zugleich auch für dieselbe Temperatur die Strahlung des schwarzen Körpers gemessen. Das spektrale Emissionsverhältnis J für diese Temperatur und für die Wellenlänge $\lambda = 25{,}5\ \mu$ ist gleich dem spektralen Absorptionsvermögen A des Metalls für dieselbe Temperatur und dieselbe Wärmemenge.

Da ferner die absorbierte Intensität eines Metalls gleich der auffallenden, weniger der reflektierten R ist, so ist in Prozenten

$$A = 100 - R$$

und daher

$$J = 100 - R \quad .$$

Man hat daher aus diesen Messungen das Mittel, um das Reflexionsvermögen R der Metalle auch für diese großen Wellenlängen zu bestimmen, welches direkt bestimmt zu unsicher wird, und daher die Möglichkeit, die Formel (oben p. 290)

$$(100 - R)\sqrt{\varkappa} = \text{const.} \quad ,$$

die hier in

$$J\sqrt{\varkappa} = \text{const.}$$

übergeht, wo $\varkappa$ die Leitungsfähigkeit der Elektrizität ist, auch für diese Wellenlänge zu prüfen, eine Formel, die sich ja für die kürzeren Wellen ausgezeichnet bestätigt hat. Die Leitungsfähigkeit $\varkappa$ muß dabei natürlich auch auf 170^0 bezogen werden. Die Resultate dieser Messungen ergeben sich aus folgender Tabelle.

Metall	Emissionsverhältnis J beobachtet	$J\sqrt{\varkappa}$		Metall	Emissionsverhältnis J beobachtet	$J\sqrt{\varkappa}$	
Silber	1,13	7,07	Mittel 7,33	Wismut	(25,6)	(18,3)	
Kupfer	1,17	6,67		Rotguß	2,70	7,16	Mittel 7,41
Gold	1,56	8,10		Manganin	4,63	7,16	
Aluminium	1,92	8,91		Konstantan	5,20	7,43	
Zink	2,27	7,24		Patentnickel P	4,05	7,77	
Kadmium	2,55	7,29		Patentnickel M	4,45	7,53	
Platin	2,82	6,88					
Nickel	3,20	7,33					
Zinn	3,27	7,32					
Stahl	3,66	6,62					
Quecksilber	7,66	7,33					

Die Größe $J\sqrt{\varkappa}$, welche sich (außer für Wismut) gleich 7,33 bis 7,41 ergibt, müßte nach der Theorie (oben Nr. 52)

$$= \frac{36{,}5}{\sqrt{\lambda}} = 7{,}23$$

sein.

Für eine bestimmte Wellenlänge muß sich das Emissionsverhältnis J bei verschiedenen Temperaturen umgekehrt wie die Wurzel aus der elektrischen Leitungsfähigkeit des Metalls, oder direkt wie die Wurzel aus dem elektrischen Widerstand ändern. Auch diese Folgerung haben die Verfasser geprüft und bestätigt gefunden, indem sie das Emissionsverhältnis von Platin für Temperaturen von 170 bis 1500^0 (immer für dieselbe Wellenlänge $\lambda = 25{,}5\ \mu$) bestimmten und zugleich die Änderung des Widerstandes aus der Formel

$$w_t = w_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad ,$$

$$w_0 = 0{,}154 \quad , \qquad \alpha = 0024 \quad , \qquad \beta = 0{,}0000033$$

berechneten. Die Strahlung des schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge entspricht einer Isochromaten, welche experimentell und theoretisch (oben Nr. 150)

Digitized by Google

für alle Temperaturen zu berechnen ist, wenn sie für eine Temperatur bekannt ist. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Temperatur $t \cdot C^0$	Emissionsverhältnis J beobachtet	Leitungsvermögen $\varkappa$ beobachtet	Emissionsverhältnis $J = \frac{7,23}{\sqrt{\varkappa}}$ berechnet
170°	3,36	4,31	3,49
220	3,68	3,84	3,68
300	4,29	3,22	4,04
600	5,65	1,79	5,40
900	6,93	1,11	6,86
1200	8,32	0,751	8,34
1500	9,78	0,540	9,84

Die Übereinstimmung der Zahlen in der zweiten und vierten Kolumne ist in Anbetracht der Schwierigkeit dieser Versuche geradezu bewunderungswürdig.

Aus der Gleichung

$$J = \frac{7,23}{\sqrt{\varkappa}}$$

ergibt sich, daß man umgekehrt $\varkappa$ aus J bestimmen kann. Man hat daher in letzter Instanz die Möglichkeit, absolute Ohmbestimmungen auf Grund von Messungen des Emissionsverhältnisses der Metalle zu machen.

f) Prüfung des KIRCHHOFFschen Gesetzes für Emission und Absorption.

186. Den KIRCHHOFFschen Satz, daß alle Körper diejenigen Strahlen am meisten absorbieren, welche sie selbst aussenden[1], hat MAGNUS[2] experimentell in einigen auffallenden Fällen bewiesen. Durch eine besondere Art der Erwärmung, über welche die Originalarbeit nachzusehen ist, bewirkte er, daß die auf die diathermanen Körper fallende Wärme nur von den ausstrahlenden Platten, nicht von einer Lampe oder Gasen oder dergl. fiel. Während eine Steinsalzplatte von 1 mm Dicke von allen Strahlen anderer Wärmequellen 85 % hindurchließ, ließ sie von der Wärme, die Steinsalz, auf 150° erhitzt, aussendete, nur 53,2 % hindurch. Folgendes sind die Resultate dieser MAGNUSschen Versuche. Es gingen durch die in der ersten vertikalen Kolumne stehenden Stoffe die nebenan stehenden Wärmemengen hindurch, wenn die Wärmequelle die in der ersten horizontalen Reihe aufgeführten Substanzen waren.

Diathermane Stoffe	Wärmequelle: Steinsalzplatte 150°	Sylvinplatte 150°	Flußspatplatte 150°	Chlorsilber 150°	Bromsilber 150°
Luft	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Steinsalz 1 mm . . .	53,2	85	85	85	85
Steinsalz 2 mm . . .	41,6	61,4	80,5	71,6	70,1
Steinsalz 5 mm . . .	30,5	—	—	—	—
Steinsalz 20 mm . .	20,0	59,2	70,8	72,1	73,3
Steinsalz 80 mm . .	20,9	—	—	—	—
Sylvin 3 mm . . .	55,16	49,6	88,9	73,7	66,2
Sylvin 10 mm . . .	44,0	—	—	—	—

[1] Einen einfachen Vorlesungsversuch zum Beweis der Gleichheit von Emission und Absorption gibt E. DORN, WIED. Ann. **26**. 331. 1885. — [2] G. MAGNUS, POGG. Ann. **139**. 431. 1870; s. H. KNOBLAUCH, ibid. **139**. 151. 1870.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Diathermane Stoffe	Wärmequelle: Steinsalzplatte 150°	Sylvinplatte 150°	Flußspatplatte 150°	Chlorsilber 150°	Bromsilber 150°
Sylvin 20 mm . . .	36,5 %	28,4 %	85,1 %	65,2 %	60,9 %
Flußspat 2,8 mm . .	8,3	58,7	19,2	51,6	53,1
Flußspat 10 mm . .	8,3	54,5	9,1	43,6	48,3
Chlorsilber 0,6 mm .	64,0	62,5	67,8	59,3	53,9
Chlorsilber 3 mm . .	47,4	36,7	54,6	41,3	37,0
Bromsilber 0,3 mm .	68,8	70,5	72,2	69,4	65,3
Bromsilber 2,75 mm .	45,3	43,7	45,1	41,8	37,5
Selen 2,5 mm . . .	13,3	9,53	21,3	13,7	10,9

187. G. B. Rizzo[1] hat eine quantitative Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes vorgenommen, indem er ein Kobaltglas bis zur Rotglut erhitzte und sowohl seine Emission wie seine Absorption gegenüber den Strahlen eines Auergasglühlichts spektrobolometrisch maß. Die Messungen erstreckten sich nur auf den sichtbaren Bereich der Wellenlänge von 0,560 bis 0,685 μ, gaben aber nicht die vom Kirchhoffschen Gesetz verlangte Proportionalität zwischen Emission und Absorption, was aber an Fehlern der Beobachtung liegt, da der Verfasser die Reflexionen nicht berücksichtigt zu haben scheint.

188. Für Glas und Quarz hat Bouman[2] mit dem Radiomikrometer sowohl die Emissionskurve wie die Absorptionskurve gemessen. Bei großen Wellenlängen betrug die Absorption 100 %. Die Kurven E/A sollten dieselben sein wie für den schwarzen Körper (die Temperaturen liegen zwischen 200 und 575°). Als schwarzen Körper betrachtete der Verfasser das CuO, dessen Emission von Julius gemessen war (s. Nr. 168). Der Vergleich gab das Resultat, daß die Höhen der E/A-Kurven denen der Emissionskurven von CuO proportional waren. Nach den Originalzahlen könnte man einen Vergleich mit den jetzt festgestellten Emissionskurven des wirklichen schwarzen Körpers vornehmen.

189. Der Quarz eignet sich sehr gut zu einer Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes, wenn man große Wellen anwendet, da er dabei einen ziemlich komplizierten Verlauf der Reflexion und Absorption zeigt, wie schon von Nichols[3] nachgewiesen wurde (s. oben p. 275). Auf Grund der Nicholsschen Zahlen und mit Zugrundelegung des Wienschen Gesetzes suchte Aschkinass[4] die Emission des Quarzes zu berechnen. Auf Veranlassung von Rubens führte Rosenthal[5] eine ausführliche Messung des Reflexionsvermögens, Absorptionsvermögens und Emissionsvermögens des Quarzes und des Glimmers durch, wesentlich im Gebiet bis $\lambda = 10\ \mu$.

Die von ihm erhaltenen Werte des Reflexionsvermögens weichen zum Teil nicht unbeträchtlich von denen von Nichols (oben Nr. 40) ab. Von $\lambda = 7,86\ \mu$ ab stieg die Reflexion bis zu $\lambda = 8,49\ \mu$, wo sie 70 % betrug (bei Nichols ist das Maximum bei $\lambda = 8,42\ \mu$ mit 75 %), erreichte ein zweites Maximum bei $\lambda = 9,03\ \mu$ mit 80 % und fiel dann bis 9,80 μ auf 24 %. Bei Nichols ergab sich ein zweites Maximum bei $\lambda = 8,80\ \mu$ mit 67,1 %, während von da an die Reflexion wieder fiel.

Die Absorption des Quarzes wurde schon von Nichols als total festgestellt bei einer Schicht von der Dicke 18 μ im Bereich der Wellenlänge $\lambda = 7\ \mu$ bis $\lambda = 9\ \mu$. Rosenthal hat eine 0,4 mm dicke Platte genommen und fand,

[1] G. B. Rizzo, Atti Acc. di Torino **29**. 292. 1893/94; Beibl. **18**. 835. 1894. — [2] Z. P. Bouman, Diss. Amsterdam 1897. 91 Seiten; Zittingsversl. Akad. Amst. 1896/97. p. 438; Beibl. **21**. 589. 1897. — [3] E. F. Nichols, Berl. Ber. **44**. 1896 — [4] E. Aschkinass, Verh. phys. Ges. Berlin **17**. 101. 1898. — [5] H. Rosenthal, Wied. Ann. **68**. 783. 1899.

Digitized by Google

daß hinter 9 μ wieder Durchlässigkeit beginnt, die bei $\lambda = 16\,\mu$ ein Maximum von 35 % erreicht, um bis zu $\lambda = 20\,\mu$ wieder auf Null zu sinken (oben p. 345). Messungen der Absorption konnten also nicht in genügendem Bereich angestellt werden, wohl aber konnte die Absorption aus der Reflexion berechnet werden, um mit der Emission verglichen zu werden.

Um die Emission der Quarzplatten zu messen, wurden diese auf ein Kupferblech gelegt und mit diesem auf 290—350° erhitzt. Die Emission nimmt von $\lambda = 1{,}13\,\mu$ an rasch zu, erreicht bei etwa $3{,}5\,\mu$ ein Maximum, nimmt wieder ab bis $\lambda = 6{,}57\,\mu$ und verläuft dann, mit kleinen Zu- und Abnahmen allmählich immer kleinere Werte annehmend, bis $\lambda = 9{,}49\,\mu$, von wo sie bis zum Ende der Beobachtung $\lambda =$ c. $10\,\mu$ wieder etwas ansteigt.

Da die Absorption $A = 1 - R$ ist, wo R die reflektierte Intensität ist, so muß

$$\frac{E}{1 - R} = e$$

sein, oder es müßte E und $e(1 - R)$ denselben Verlauf haben, wenn das KIRCHHOFFsche Gesetz erfüllt sein soll. Die graphische Darstellung von E einerseits und $e(1 - R)$ lieferte fast genau zusammenfallende Kurven.

In derselben Weise untersuchte der Verfasser auch Glimmer auf die Werte von R, A und E. Die Reflexionswerte zeigten nur das Maximum bei $\lambda = 9{,}49\,\mu$, nicht das von RUBENS und NICHOLS gefundene schwächere bei $\lambda = 8{,}3\,\mu$. Die Absorption wurde an drei Platten von den Dicken 20, 8,5 und 4,5 μ gemessen und zeigten den Verlauf, daß sie von $\lambda = 4\,\mu$ an erst langsam, dann nach einigen kleinen Schwankungen rasch anstieg bis $\lambda = 9{,}14\,\mu$, wo sie bei allen drei Platten 100 % betrug. Die Emission E des Glimmers zeigte bei $\lambda = 8{,}3\,\mu$ und $\lambda = 9{,}4\,\mu$ besonders stark ausgeprägte Minima. Auch hier gab eine Vergleichung des Verlaufs der E-Werte und der Werte $e(1 - R)$ sehr gute Übereinstimmung, wodurch das KIRCHHOFFsche Gesetz für diese Substanzen bestätigt erscheint.

190. In interessanter Weise hat PFLÜGER[1] eine Prüfung des KIRCHHOFFschen Gesetzes vorgenommen. Da die Proportionalität von Emission und Absorption nicht bloß für Strahlen jeder Wellenlänge, sondern auch für Strahlen jeder Polarisationsrichtung gibt, so hat schon KIRCHHOFF[2] den Schluß gezogen und ihn durch den Versuch bestätigt, daß glühendes Turmalin mehr Strahlen emittiert, die senkrecht zur Achse schwingen (Polarisationsebene ‖ Achse) als solche, die parallel der Achse schwingen, weil es ja Strahlen der ersten Richtung mehr absorbiert. Denselben Versuch hat BALFOUR STEWART[3] mit gleichem Erfolg wiederholt. Diesen Versuch hat PFLÜGER messend wiederholt. Bezeichnen E_o und E_e die Komponenten der von der Platte ausgestrahlten Intensität für die Richtung der ordentlichen und außerordentlichen Schwingung und A_o und A_e die Absorptionen der Platte in derselben Richtung, so muß

$$\frac{E_o}{A_o} = \frac{E_e}{A_e}$$

sein, also auch

$$\frac{E_e}{E_o} = \frac{A_e}{A_o} \quad .$$

Die Absorption A wird dadurch bestimmt, daß man Strahlen von der Intensität J auffallen läßt, die Reflexion R und die durchgelassene Intensität D mißt, so daß man hat

$$A = J(1 - R - D) \quad .$$

[1] A. PFLÜGER, DRUDES Ann. **7.** 806. 1902; **8.** 720. 1902. — [2] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **109.** 299. 1860. — [3] B. STEWART, Phil. Mag. (4) **2.** 391. 1861.

Digitized by Google

R_o und R_e werden nicht direkt gemessen, sondern aus den Brechungsexponenten berechnet, D_o und D_e wurden ebenso wie E_o und E_e mit dem Spektralphotometer gemessen.

Da sich die Messungen nur auf den sichtbaren Teil des Spektrums bezogen, nicht auf den ultraroten, und da nicht eigentlich Strahlungsenergie, sondern Lichtintensität gemessen wurde, so sollen die Versuche hier nicht näher ausgeführt werden, sondern nur das Resultat angegeben werden, daß die Beziehung

$$\frac{E_e}{E_o} = \frac{A_e}{A_o}$$

sich bestätigt zeigte. Die beiden Verhältnisse zeigten im Maximum 1,8 % Abweichung voneinander.

g) Ultrarote Emissionsspektra von Dämpfen, Gasen und Flammen.

α) Dämpfe.

191. Die Emissionsspektra der Metalle im Ultraroten wurden zuerst von Abney untersucht. Er fand[1] im Spektrum des Lithiums 1879 eine Linie im Ultraroten und 1881 fand er[2], daß auch Natrium, welches er im Lichtbogen verdampfte, zwei Linien im Ultrarot zeigte, nämlich bei $\lambda = 0{,}8187\,\mu$ und bei $\lambda = 0{,}8199\,\mu$. Ebenso zeigte das Calciumspektrum zwei Linien bei $\lambda = 0{,}8500$ und $0{,}8601$.

Mittels seiner phosphorographischen Methode untersuchte H. Becquerel[3] 1883 die Emissionsspektra einer Reihe von glühenden Dämpfen und fand verschiedene Linien im Ultraroten, die er später[4] noch durch Anwendung eines Rutherfordschen Gitters genauer bestimmte. Seine Resultate sind folgende:

	Helle Linien von					
	Kalium	Natrium	Strontium	Calcium	Magnesium	Silber
$\lambda =$	0,770 μ	0,819	0,870	0,858—876	0,899	0,771
$\lambda =$	1,098	1,142	0,961	0,883—888	1,047 (?)	0,825
$\lambda =$	1,162	—	1,003	—	1,200	
$\lambda =$	1,238	—	1,034	—	1,212	
$\lambda =$	—	—	1,098			

	Helle Linien von						
	Thallium	Zinn	Zink	Blei	Kadmium	Aluminium	Wismut
$\lambda =$	1,150	1,083	1,125	1,0598	1,050	1,128	0,837
$\lambda =$	—	1,199	1,306	1,087	—	1,3615	0,973
$\lambda =$	—	—	—	1,133			
$\lambda =$	—	—	—	1,221			
$\lambda =$	—	—	—	1,229			

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung der Emissionsspektra der Alkalien hat Snow[5] veröffentlicht. Er verdampfte die Metalle im Kohlenbogen und untersuchte die Intensität der Strahlung mit dem Bolometer, nachdem er sein Flintglasprisma früher nach der Methode von Rubens kalibriert hatte, um aus seinen Ablenkungen die Wellenlängen zu erhalten. Er untersuchte Lithium, Kalium,

[1] W. Abney, Phil. Mag. (5) 7. 316. 1879. — [2] W. Abney, Proc. Roy. Soc. 32. 483. 1881. — [3] H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. 30. 43. 1883. — [4] H. Becquerel, C. R. 99. 374. 1884. — [5] B. W. Snow, Wied. Ann. 47. 208. 1892.

Digitized by Google

Natrium, Rubidium, Cäsium. Leider sind seine Resultate durch mangelhafte Reinheit des Spektrums unbrauchbar.[1]

Mit dem Radiomikrometer suchte LEWIS in sehr sorgfältigen Arbeiten zum Teil mit FERRY[2], zum Teil allein[3] die Wellenlängen im Emissionsspektrum einiger Metalle im Ultraroten möglichst genau zu bestimmen, um sie als Normalwellenlängen zu benutzen. So fand er folgende Wellenlängen λ mit den zugehörigen Intensitäten J

Natrium		Lithium		Calcium		Silber		Strontium		Thallium	
λ	J	λ	J	λ	J	λ	J	λ	J	λ	J
0,81837	60	0,81263	40	0,76637	30	0,76884	25	1,03266	40	1,15117	40
0,81942	25	—	—	0,85419	50	0,82740	25	1,09156	45		
1,13811	35	—	—	0,86620	50						
1,14039	35										

Dagegen fand er nicht die folgenden Linien, die von BECQUEREL (Be) beobachtet waren, bezw. die von KAYSER und RUNGE (K. u. R.) aus ihrer Serienformel vorausgesagt waren:

Kalium: λ = 1,0980 (Be.), 1,1620 (Be.), 1,2330 (Be.)
Strontium: λ = 0,8700 (Be.), 0,9610 (Be.), 1,0030 (Be.), 1,3022 (K. u. R.), 1,3345 (K. u. R.), 1,4086 (K. u. R.).
Magnesium: λ = 0,8990 (Be.), 1,0470 (Be.), 1,3007 (K. u. R.), 1,3041 (K. u. R.), 1,3111 (K. u. R.).
Blei: λ = 1,0598 (Be.), 1,0870 (Be.), 1,1330 (Be.), 1,2210 (Be.), 1,2290 (Be.).
Quecksilber: λ = 0,9497 (K. u. R.).
Calcium: λ = 1,1801 (K. u. R.), 1,1874 (K. u. R.), 1,2020 (K. u. R.).

192. H. LEHMANN hat nach der oben p. 337 besprochenen BURBANKschen Methode photographisch Platten hergestellt, die bis $\lambda = 1,0\,\mu$ empfindlich waren und hat mittels derselben ultrarote Emissionsspektra photographiert. Dabei wurden übereinander das ultrarote Spektrum erster Ordnung des betreffenden Elements und das blaue Eisenspektrum zweiter Ordnung photographiert und mit Hilfe der Eisenlinien konnten die Wellenlängen der ultraroten Linien gemessen werden. In der ersten Arbeit[4] photographierte er die Emissionsspektra der Alkalimetalle, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium. Die Bestimmungen von LEWIS zeigten sich bestätigt. Es wurden neu beobachtet im Ultrarot fünf Rubidiumlinien und neun Cäsiumlinien. Dabei ließen sich die meisten Linien in die von KAYSER und RUNGE angegebenen Serie einordnen, beim Rubidium wurde die zweite Nebenserie gefunden.

In der folgenden Arbeit[5] wurden die Erdalkalimetalle untersucht, und zwar Calcium, Strontium, Baryum. Auch hier zeigten sich die Messungen von LEWIS bestätigt. Es wurden 13 neue Calciumlinien, 12 neue Strontiumlinien und 85 neue Baryumlinien gemessen, beim Calcium konnten eine Reihe Triplets aufgezeigt werden, beim Strontium wurde die zweite Nebenserie gefunden.

Das ultrarote Spektrum des Quecksilberdampfes einer ARONSschen Lampe wurde von COBLENTZ und GEER[6] durch ein Flußspatfenster, ein Spiegelspektrometer und das NICHOLSsche Radiometer untersucht. Zwischen $1\,\mu$ und $5\,\mu$ fanden sie neun Maxima der Emission, von denen vier ziemlich genau mit den von KAYSER und RUNGE vorhergesagten übereinstimmen.

[1] H. KAYSER u. C. RUNGE, WIED. Ann. **48**. 150. 1893. SNOW erkennt die Einwände derselben an (Phys. Rev. **3**. 221. 1890). — [2] E. P. LEWIS u. E. S. FERRY, Beibl. **19**. 784. 1895. — [3] E. P. LEWIS. Astrophys. Journ. **2**. 1. 106. 1895. — [4] H. LEHMANN, DRUDES Ann. **5**. 633. 1901. — [5] H. LEHMANN, ibid. **8**. 643. 1902; **9**. 246. 1902; Ztschr. f. wiss. Photogr. **1**. 135. 1903. — [6] W. W. COBLENTZ u. W. C. GEER, Phys. Ztschr. **4**. 257. 1903.

Digitized by Google

β) Gase.

193. Paschen hat in einer Reihe von Arbeiten[1] die Emissionsspektra der Kohlensäure und des Wasserdampfes bestimmt, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt, frei vor dem Spalt seines Spektrobolometers aufstiegen. Es ergaben sich folgende Resultate:

I. Emissionsspektrum der Kohlensäure.

1. Kleinere Erhebung von $\lambda = 2{,}358\,\mu$ bis $\lambda = 3{,}016\,\mu$.
2. Haupterhebung „ $\lambda = 4{,}009\,\mu$ bis $\lambda = 4{,}799\,\mu$.

II. Emissionsspektrum des Wasserdampfes.

1. Kleinere Erhebung von $\lambda = 1{,}141\,\mu$ bis $\lambda = 1{,}733\,\mu$.
2. „ „ „ $\lambda = 1{,}733\,\mu$ „ $\lambda = 2{,}245\,\mu$.
3. Größere „ „ $\lambda = 2{,}242\,\mu$ „ $\lambda = 3{,}272\,\mu$.
4. Maximum II. Starke Erhebung von $\lambda = 4{,}800\,\mu$ bis $\lambda = 6{,}250\,\mu$.
5. Maximum I. „ „ „ $\lambda = 6{,}25\,\mu$ „ $\lambda = 8{,}54\,\mu$.

Die beiden Maxima verschieben ihre Lage ein wenig, wenn die Temperatur des Wasserdampfes eine andere ist. Es ergab sich nämlich die Lage des Maximums, wenn der Wasserdampf folgende Temperatur hatte:

Temperatur	Maximum I	Maximum II	Temperatur	Maximum I	Maximum II
Knallgasflamme . . .	—	5,322	100°.	6,527	5,900
Bunsenflamme 1470° .	6,620	5,377	17° Gas	6,512	5,948
1000°	6,597	5,416	17° flüssig	—	6,061
ca. 600°	6,563	5,607			

Rubens und Aschkinass[2] haben die Resultate von Paschen bestätigt gefunden, drangen aber mit Hilfe eines Sylvinprismas bis über $20\,\mu$ vor. Die Emission des Wasserdampfes zeigt nach $\lambda = 9\,\mu$, welches die Grenze der Versuche von Paschen war, ein Minimum bei $\lambda = 10{,}7\,\mu$ und bei $\lambda = 13{,}1\,\mu$ ein wenig ausgeprägtes Maximum, von wo aus dann die Emission allmählich auf Null heruntergeht. Einzelne Streifen zeigten sich im Gebiet von $11\,\mu$ bis $20\,\mu$ im Emissionsspektrum nicht, obwohl im Absorptionsspektrum solche vorhanden sind (s. o. p. 357). Bei der Kohlensäure fanden sie außer den beiden oben angegebenen Erhebungen ($\lambda = 2{,}7\,\mu$, $\lambda = 4{,}4\,\mu$) noch eine dritte, deren Maximum bei $\lambda = 14{,}1\,\mu$ liegt.

Im Spektrum des Argons fanden Nasini, Anderlini und Salvadori[3], als sie es photographisch auf Platten, die durch Cyanin sensibiliert waren, aufnahmen, einige Linien im Ultraroten nämlich bei

$$\lambda = 0{,}798\,\mu,\ 0{,}8030\,\mu,\ 0{,}8140\,\mu,\ 0{,}8320\,\mu,\ 0{,}8450\,\mu,\ 0{,}8575\,\mu.$$

γ) Flammen.

194. Die spektrale Verteilung der Wärme von einigen Flammen hat Julius[4] studiert, nämlich von

[1] F. Paschen, Wied. Ann. **50**. 409. 1893; **51**. 1. 1894; **52**. 209. 1894; **53**. 287. 334. 1894. — [2] H. Rubens und E. Aschkinass, Wied. Ann. **64**. 589. 1898. — [3] R. Nasini, F. Anderlini u. R. Salvadori, Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **8**. 2 Sem. p. 269. 1899. — — [4] W. H. Julius, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin, L. Simion 1890.

Digitized by Google

1. der Bunsenflamme[1], der Flamme des Wasserstoffes und Kohlenoxyds,
2. der leuchtenden Gasflamme,
3. den Flammen des Schwefelkohlenstoffes, Schwefeldampfes und Schwefelwasserstoffes,
4. der Flamme des Wasserstoffes bei Gegenwart von Chlor und Bromdampf,
5. der Cyanflamme und der Flamme des Kohlenoxyds im Sauerstoff,
6. der Flamme des Phosphorkohlenstoffes.

Da das Spektrum bei diesen Versuchen nicht genau in Wellenlängen ausgewertet war, so sollen die Resultate nicht im einzelnen angegeben werden. Das Hauptresultat der ausführlichen, schönen Untersuchung ist, daß jedes der Verbrennungsprodukte ein bestimmtes Maximum in der Energiekurve gibt, so daß die diesem Maximum entsprechende Wellenlänge charakteristisch für die betreffenden Körper sind. Diese Zahlen sind folgende:

Strahlender Körper	Wellenlänge der charakteristischen Strahlen	Strahlender Körper	Wellenlänge der charakteristischen Strahlen
H_2O . . .	2,61 μ	COS . . .	8,48 μ
CO	2,85	SO_2 . . .	10,01
HCl . . .	3,68	HBr . . .	> 15
CO_2 . . .	4,32	P_2O_5 . . .	> 80

Das Emissionsspektrum der Azetylenflamme wurde von STEWART[2] mit dem Radiomikrometer untersucht.

δ) Elektrisch leuchtende Gase.

195. Messungen über die Gesamtstrahlung verdünnter Gase, die durch elektrische Entladung geltend gemacht werden, hat ÅNGSTRÖM[3] mit dem Bolometer angestellt. Die Resultate der interessanten Arbeit sind folgende:

1. Für ein bestimmtes Gas und eine bestimmte Spannung ist die Strahlung des positiven Lichtes proportional der Intensität des elektrischen Stromes.
2. Für ein bestimmtes Gas und bestimmte Spannung ist die spektrale Zusammensetzung des Lichtes konstant, unabhängig von der Stromstärke.
3. Bei zunehmender Spannung des Gases nimmt die Gesamtstrahlung zu und die Intensität kürzerer Wellen wird verhältnismäßig kleiner als die längerer Wellen.
4. Das Verhältnis der ausgesandten Lichtmenge zu der Gesamtstrahlung ist sehr groß (ca. 90 %$_0$ bei Stickstoff).[4]

ε. Die Emission von Gasen und Dämpfen und das KIRCHHOFFsche Gesetz.

196. Die Emission von leuchtenden Strahlen durch Dämpfe zeigt in vielen Fällen ein charakteristisches, aus einzelnen Linien bestehendes Spektrum. Daß dieses Linienspektrum hervorzubringen sei durch bloße Temperaturerhöhung des

[1] Die Bunsenflamme wurde auch von H. RUBENS und E. ASCHKINASS (WIED. Ann. **64.** 589. 1898) auf ihre Emission untersucht und gab die Emissionsmaxima des Wasserdampfes und der Kohlensäure. — [2] G. W. STEWART, Phys. Rev. **14.** 257. 1. 1901. — [3] K. ÅNGSTRÖM WIED. Ann. **48.** 493. 1893. — [4] Die von der Sonnenkorona ausgehenden Wärmestrahlen sollen sich nach H. DESLANDRES (C. R. **131.** 658. 1900; Astrophys. Journ. **12.** 366. 1900) mit Hilfe eines Bolometers nachweisen lassen, was aber nach den langen fortgesetzten Versuchen von G. E. HALE (Astrophys. Journ. **12.** 372. 1900) nicht der Fall ist. S. P. LANGLEY (Astrophys. Journ. **12.** 370. 1900) vergleicht die Helligkeit der Korona mit der des Vollmondes und findet daraus, daß eine erhebliche bolometrische Wirkung der Sonnenkorona zu erwarten wäre wenn diese gleichartige Strahlungen enthielten. Da aber die bolometrische Wirkung der Korona außerordentlich gering ist, so schließt er, daß die Korona nur eine elektrische Entladung sei.

Digitized by Google

Dampfes ist von PRINGSHEIM[1] in mehreren Arbeiten bestritten worden, er hat vielmehr wahrscheinlich gemacht, daß dieses Spektrum durch chemische Prozesse hervorgerufen sei. Der Unterschied in diesen Auffassungen hat eine wichtige Folge in der Frage nach der Gültigkeit des KIRCHHOFFschen Gesetzes für diese Linienspektra. Nur wenn dieselben durch bloße Temperaturerhöhung zu erzeugen sind (thermoaktin sind), gilt für sie das KIRCHHOFFsche Gesetz und gelten die Folgerungen, die man aus ihnen etwa auf die Beschaffenheit von Gestirnen machen kann. Wenn sie dagegen durch andere Prozesse zustande kommen (allaktin sind), so gilt das KIRCHHOFFsche Gesetz nicht.

Es haben sich nun aber bei erhitzten Gasen, Wasserstoff und Kohlensäure, deutlich zwar nicht leuchtende Spektra, aber Spektra im Ultrarot gezeigt, welche Maxima an den Stellen besitzen, an welchen für dieselben Gase auch Absorptionsmaxima nachgewiesen sind. Diese ultraroten Emissionsmaxima nichtleuchtender Gase haben aber nicht den Charakter einzelner scharfer Linien, sondern sie zeigen eine gewisse Breite und wenn sie nicht in dieser Breite kontinuierliche Spektra sind, so haben sie doch nur den Charakter von Bandenspektren. Für diesen Fall, den der Bandenspektra, ist anzunehmen, daß sie durch bloße Temperaturerhöhung zustande kommen. In einer zusammenfassenden Behandlung der Emission von Gasen kommt daher PRINGSHEIM[2] zu folgenden Schlüssen: Das KIRCHHOFFsche Gesetz ist erfüllt für die kontinuierlichen Gasspektra und die Bandenspektra, welche die Gase durch große Temperaturerhöhung aussenden. Wenn dagegen diese kontinuierlichen oder Bandenspektra in Flammen erzeugt werden, so wirken chemische Prozesse mit und man hat Abweichungen von dem KIRCHHOFFschen Gesetz. Ebenso wenn man die Spektra, sei es Bandenspektra oder Linienspektra durch elektrische Entladung erzeugt und ebenso bei fluoreszierenden Dämpfen. Ein Linienspektrum eines Gases durch bloße Temperatursteigerung zu erzeugen, ist bisher noch nicht einwandsfrei gelungen und man weiß nicht, ob das überhaupt möglich ist. Bei allen Strahlungsquellen, bei denen chemische oder elektrische Prozesse die Emission auch nur begleiten, ist das KIRCHHOFFsche Gesetz nicht streng gültig. Da solche Prozesse vermutlich bei den leuchtenden Gestirnen stattfinden, ist die Anwendung des KIRCHHOFFschen Gesetzes auf Probleme der Astrophysik nicht zweifelsfrei.

X. Aktinometrie (Pyrheliometrie).

197. Unter Aktinometrie versteht man die Messung der Wärmemenge, welche pro Minute von der Sonne auf ein Quadratzentimeter der Erdoberfläche senkrecht gestrahlt wird, oder kürzer die Messung der Intensität der Sonnenstrahlung. Da von dieser Wärmemenge, welche die Sonne der Erde zustrahlt, das ganze vegetative Leben, ferner die meteorologischen Erscheinungen bedingt sind, so ist die Wichtigkeit dieser Messungen einleuchtend. Die Intensität der Sonnenstrahlung, die auf die Erde gelangt, hängt von einer Reihe von Umständen ab, von denen die hauptsächlichsten folgende sind:

1. Die Sonne selbst strahlt verschiedene Wärmemengen von verschiedenen Punkten ihrer Oberfläche aus (Flecken, Fackeln) und die Absorption in der Sonnenatmosphäre kann ebenfalls mit Zeit und Ort verschieden sein. Außerdem kann die Sonnenstrahlung vielleicht selbst variabel sein, wie es bei veränderlichen Sternen der Fall ist.

2. Die Sonnenstrahlen könnten auf ihrem Durchgang durch den Weltraum Absorptionen erleiden durch Meteorschwärme, wie man ja zur Erklärung der

---

[1] E. PRINGSHEIM, WIED. Ann. **45**. 428. 1892; **49**. 347. 1893. — [2] E. PRINGSHEIM, Rapports présentés au congrès international de Physique à Paris **2**. 127. 1900.

Digitized by Google

häufigen Sternschnuppenfälle einen Meteorring zwischen Sonne und Erde angenommen hat.

3. Da die Stellung von Sonne und Erde in den verschiedenen Jahreszeiten verschieden ist, so muß deswegen auch die Sonnenstrahlung verschieden sein. Außerdem durchlaufen die Sonnenstrahlen zu verschiedenen Tageszeiten verschieden dicke Schichten der Atmosphäre, erfahren also verschiedene Absorptionen, die außerdem noch je nach dem Zustand der Atmosphäre verschieden sein können.

Aus allen diesen Gründen ist die Aktinometrie gezwungen, fortlaufende Beobachtungen zu machen und nach längeren oder kürzeren Zeitperioden statistische Mittel zu nehmen, wie die Meteorologie.

Unter der Sonnenkonstante (Solarkonstante) versteht man diejenige Wärmemenge in Kalorien, welche ein Quadratzentimeter, der den Sonnenstrahlen normal an der Grenze der Atmosphäre (also abgesehen von den atmosphärischen Absorptionen) ausgesetzt war, pro Minute empfängt. Die Absorption durch die Erdatmosphäre muß man zur Bestimmung der Solarkonstante durch korrespondierende Beobachtungen eliminieren. Da diese Elimination nicht mit Sicherheit auszuführen ist, so zeigen sich in den Werten der Solarkonstante bei verschiedenen Messungen sehr große Differenzen.

198. Die ersten Versuche zur Messung der Sonnenstrahlung wurden von BOUGUER[1] 1729 angestellt, dann von LAMBERT[2], von DE SAUSSURE[3], von LESLIE[4] mit dem Differentialthermometer, von KAEMTZ.[5] Doch haben diese Versuche nur historische Bedeutung.

Wertvolle Versuche wurden zunächst von JOHN HERSCHEL[6] am Kap der guten Hoffnung angestellt. Seine Meßmethode bestand darin, daß er den Gang eines Thermometers im Schatten während einer Minute beobachtete, dann den Gang der Erwärmung, wenn das Thermometer der Sonnenstrahlung ausgesetzt war, und dann wieder den Gang der Abkühlung im Schatten. Die Einteilung dieses Thermometers war willkürlich.

HERSCHEL fand bei diesen Messungen am Kap für die Solarkonstante den Wert 1,8 cal. Dagegen machte FORBES[7] in Gemeinschaft mit KAEMTZ Beobachtungen in der Schweiz, nämlich gleichzeitig auf dem Faulhorn und in Brienz, mit dem HERSCHELschen Aktinometer, und sie fanden den sehr viel größeren Wert

$$2{,}85 \text{ Cal.}$$

199. Einen großen Fortschritt machte POUILLET[8] durch Konstruktion von eigens dazu anwendbaren Apparaten, die er Pyrheliometer nannte.

Das eine Instrument, das direkte Pyrheliometer, besteht aus einem zylindrischen Gefäß aus Silber, das mit Wasser gefüllt ist, und in welches ein Thermometer taucht. Die berußte Basis dieses Zylinders wird den Sonnenstrahlen normal ausgesetzt. Die entstehende Erwärmung wird gemessen und davon die Abkühlung im Schatten sinngemäß abgezogen. Kennt man den Wasserwert des Instruments, so hat man sofort die gesuchte Wärmemenge in Kalorien.

POUILLET fand für die Solarkonstante den Wert

$$1{,}736 \text{ (Cal)} \quad .$$

---

[1] P. BOUGUER, Traité Optique sur la gradation de la lumière. 1760. — [2] J. H. LAMBERT, Photometrie Augsburg 1760; wieder abgedruckt in OSTWALDS Klassikern. — [3] R. DE SAUSSURE, Voyages dans les Alpes **2.** 294. 1774. — [4] J. LESLIE, Experimental inquiry into the nature and properties of heat. 1814. — [5] L. F. KAEMTZ, Vorlesungen über Meteorologie. 1840. — [6] J. HERSCHEL, Edinb. Journ. of Science **3.** 107. 1825. — [7] J. D. FORBES, Phil. Trans. **2.** 235. 1842; Proc. Roy. Soc. Edinb. **1.** 55. 1843. — [8] C. S. M. POUILLET, C. R. **7.** 24. 1838.

Digitized by Google

Ein zweites Instrument von POUILLET ist ähnlich, nur daß er noch eine Linse anwendet, um die Sonnenstrahlen zu konzentrieren.

Sehr ausgedehnte Beobachtungen mit diesem Aktinometer wurden von BRAVAIS[1] und MARTINS[2] gemacht.

CROVA[3] verbesserte das Pyrheliometer von POUILLET, indem er statt Wasser vielmehr Quecksilber in das bestrahlte Gefäß (aus Eisen) brachte. Er fand in Montpellier für die Solarkonstante den Wert 2,3.

200. Verbesserungen (auch zum Teil vermeintliche) an den Aktinometern haben WATERSON[4], ERICSSON[5], SECCHI[6] und SORET[7] angebracht.[8] Das Aktinometer von WATERSON wird von HELMHOLTZ[9] in einem Bericht in den Fortschritten der Physik sehr gelobt. Bei dem Aktinometer von SORET fallen die Sonnenstrahlen direkt auf die geschwärzte Kugel eines Thermometers. DESAINS und BRANLY[10] benutzten als Aktinometer eine parallaktisch montierte Thermosäule. EXNER und RÖNTGEN[11] wandten das Eiskalorimeter zur Messung der Sonnenstrahlung an. Sie erhielten einen größeren Wert als POUILLET. In jüngster Zeit versuchte MICHELSON[12] nochmals das Eiskalorimeter für aktinometrische Zwecke geeignet zu machen und stellte in Davos einige Beobachtungen mit seinem Apparat an.

201. VIOLLE[13] verbesserte das Aktinometer von SECCHI. Sein Pyrheliometer enthält ein Thermometer mit geschwärzter Kugel, welche sich in der Mitte eines Hohlraumes befindet, der selbst durch eine von Wasser durchflossene Hohlkugel aus Metall begrenzt wird. VIOLLE fand für die Solarkonstante am Montblanc 2,540.

Durch die Untersuchungen von LANGLEY ist die Kenntnis der Absorption der Strahlen in der Atmosphäre bedeutend erweitert worden. LANGLEY fand durch seine Beobachtungen mit dem VIOLLEschen Aktinometer für die Solarkonstante den Wert

$$3.$$

Ähnliche Werte fanden später CROVA, HOUDAILLE und SAVELIEF.

202. ÅNGSTRÖM[14] haf ein Pyrheliometer angegeben, das auf anderer Grundlage beruht. Zwei kleine, gleiche, kreisförmige Scheiben von massivem Kupfer (ca. 30 mm Durchmesser, 5—7 mm Dicke) sind auf der einen Seite, auf der sie bestrahlt werden sollen, geschwärzt. In jeder befindet sich ein Thermoelement, die beide in eine Galvanometerleitung eingeschaltet sind. Man läßt nun die eine Platte bestrahlen, während die andere beschattet ist, dann läßt man umgekehrt die erste durch Beschattung sich abkühlen und die zweite sich erwärmen und beobachtet die Zeit, in welcher die Temperaturdifferenz der Kalorimeterplatten sich vertauschen. Kennt man noch den Wasserwert der Platten, so ist damit eine genaue Bestimmung der Sonnenstrahlung ermöglicht. CHWOLSON[15] hat nach diesem Prinzip 1892 ein Aktinometer konstruiert und die Beobachtungs-

---

[1] A. BRAVAIS, Voyage en Scandinavie, Météorologie III. 337. 1845. — [2] CH. MARTINS, Ann. Chim. Phys. (3) **58.** 208. 1860; C. R. **59.** 646. 1859. — [3] A. CROVA, Ann. Chim. Phys. (5) **11.** 438. 1877. — [4] W. J. M. WATERSON, Cosmos **3.** 461. 1853; Phil. Mag. (4) **23.** 497. 1862. — [5] J. ERICSSON, Nature **13.** 114. 517. 1875. — [6] A. SECCHI, Le Soleil, 2. Ausgabe, **2.** 134. — [7] CH. SORET, C. R. **65.** 526. 1867; **66.** 810. 1869. — [8] Über weitere Veränderungen am POUILLETschen Pyrheliometer siehe A. BARTOLI, Beibl. **17.** 447. 1893, über ein von demselben Autor hergestelltes „physiologisches Pyrheliometer", beruhend auf der Kohlensäureassimilation und Sauerstoffabscheidung von Wasserpflanzen siehe A. BARTOLI, Beibl. **18.** 670. 1894. — [9] H. v. HELMHOLTZ, Fortschr. d. Phys. **9.** 411. — [10] P. DESAINS u. E. BRANLY, C. R. **69.** 1133. 1869; P. DESAINS, ibid. **78.** 1455. 1874; **80.** 1470. 1875. — [11] F. EXNER u. W. C. RÖNTGEN, Wien. Ber. (2) **69.** 1879. — [12] W. MICHELSON, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. I. **26.** 1. 1894; Beibl. **19.** 64. 1895. — [13] J. VIOLLE, C. R. **78.** 1425. 1874; **82.** 729. 1876. — [14] K. ÅNGSTRÖM, Nova Acta Roy. Soc. Ups. (3) März 1886; WIED. Ann. **39.** 294. 1890. — [15] O. CHWOLSON, WIED. Ann. **51.** 396. 1894.

Digitized by Google

methode abgeändert und ein ähnliches CROVA[1] 1899. Mit dem CHWOLSONschen Aktinometer werden fortlaufende Beobachtungen in Rußland ausgeführt.[2]

ÅNGSTRÖM fand für die Solarkonstante einen bedeutend größeren Wert, als er sonst gegeben ist, nämlich

$$4 \quad .$$

Auch CROVA[3] fand 1897 so große Werte am Montblanc. Dagegen behauptet J. VALLOT[4] nach Versuchen auf dem Montblanc und bei Chamounix, daß die Solarkonstante kleiner ist als 1,989. RIZZO[5], der mit dem CHWOLSONschen Pyrheliometer beobachtet hat, diskutiert die verschiedenen Messungen der Solarkonstante und findet 2,5 bis 2,6.

Da alle Fehlerquellen den Wert der Solarkonstante nur verkleinern können, so sind die größten Werte wahrscheinlich. CROVA[6] hält die Zahl 4 oder eine noch etwas größere für die wahrscheinlichste.

Die Aktinometer, auch das zuletzt erwähnte, werden zum Teil, um fortlaufende Beobachtungen zu ermöglichen, als selbst registrierende Instrumente eingerichtet.

ÅNGSTRÖM[7] hat das schon oben p. 247 angegebene Prinzip der Kompensation für ein Kompensationspyrheliometer angewendet, indem die Erwärmung eines Metallstreifens durch die Bestrahlung und eines zweiten durch einen regulierbaren elektrischen Strom gleich gemacht werden, wodurch alle Korrekturen, die sonst angebracht werden müssen, fortfallen.

203. Da diese Fragen der Aktinometrie mehr in das Gebiet der Meteorologie einschlagen, muß es hier genügen, eine Zusammenstellung der Literatur anzufügen. Diesen sollen noch die Literaturangaben über die Mond- und Sternstrahlung beigefügt werden.

1. Aktinometer.

1. P. BOUGUER, Traité optique sur la gradation de la lumière. 1760. — 2. R. SAUSSURE, Voyage dans les Alpes **2.** 294. 1774. — 3. J. LESLIE, On heat. 1814. — 4. J. HERSCHEL, Edinb. Journ. of Science **3.** 107. 1825. — 5. A. ERMAN, Astron. Nachr. **35.** 65. 1852. — 6. W. J. M. WATERSON, Cosmos **3.** 461; Inst. 1853. p. 370; Phil. Mag. (4) **23.** 497. 1862. — 7. C. S. M. POUILLET, C. R. **7.** 24. 1838; **42.** 913. 1856. — 8. CH. SORET, C. R. **65.** 526. 1867. — 9. O. FRÖLICH, Carl. Rep. **7.** 265. 1871. — 10. A. SECCHI, Le soleil (2) **2.** 234. — 11. J. ERICSSON, Engineering **10.** 375. 1870; **11.** 183. 1871. — 12. W. C. RÖNTGEN u. F. EXNER, Wien. Ber. (2) **19.** 1874. — 13. MARIÉ-DAVY, Journ. de Phys. **4.** 1. 1873. — 14. J. SYMONS, JELINEKS Ztschr. f. Meteorol. **8.** 376. 1873. — 15. BALFOUR-STEWART, Chem. News. **33.** 4. 1876. — 16. A. CROVA, Journ. de Phys. **5.** 361. 1876. — 17. A. CROVA, C. R. **81.** 1205. 1876. — 18. A. CROVA, Ann. Chim. Phys. (5) **11.** 433. 1877. — 19. A. CROVA, Mondes (2) **46.** 424. 1878. — 20. J. VIOLLE. ibid. (2) **46.** 424. 1878. — 21. WINSTANLEY, Engineering **30.** 172. 315. 1880. — 22. E. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc. **33.** 331. 1882. — 23. G. A. HIRN, C. R. **98.** 324. 1884. — 24. MORIZE, C. R. **100.** 271. 1885. — 25. S. P. LANGLEY, Professional Papers of the signal service **15.** Washington 1884. — 26. J. W. CLARK, Nature **32.** 233. 1885. — 27. K. ÅNGSTRÖM, Acta Reg. Soc. Sc. Ups. (3) **8.** 1887. — 28. K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **39.** 294. 1890. — 29. MARTINI, Riv. Scient. Industr. **23.** 135. 1891. — 30. O. CHWOLSON, Repert. f. Meteorol. St. Petersburg **15.** Nr. 1. 100 Seiten; **16.** VII u. 150 Seiten. 1893; Beibl. **18.** 190. — 31. A. BARTOLI, Beibl. **17.** 447. 1893; **18.** 670. 1894. — 32. W. MICHELSON, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. I. **26.** 1. 1894; Beibl. **19.** 64. 1895. — 33. A. CROVA, C. R. **126.** 1394. 1898. — 34. K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **67.** 633. 1899. — 35. J. Y. BUCHANAN, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11.** 37. 1900.

---

[1] A. CROVA, C. R. **126.** 1394. 1898. — [2] Eine eingehende Besprechung der Aktinometer und der Methoden zur Benutzung derselben findet man in O. CHWOLSON, Repertorium für Meteorologie, St. Petersburg **15.** Nr. 1. 100 pp.; **16.** Nr. 5. 150 pp. 1893. — [3] A. CROVA et HANSKY, C. R. **125.** 917. 1897. — [4] J. VALLOT, C. R. **122.** 1530. 1896. — [5] G. B. RIZZO, Mem. di Torino (2) **48.** 319. 1899. A. NACCARI, Atti di Torino **33.** 785. 1898. — [6] Siehe den Bericht von A. CROVA, Congrès de physique III. 469. 1900. — [7] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **67.** 633. 1899.

Digitized by Google

2. Beobachtungen über Sonnenstrahlung.

Die ersten Beobachtungen sind im Text erwähnt.

1. C. Henry u. Alexander, Proc. Amer. phil. soc. **4.** 173. 1843. — 2. J. Herschel, Arch. sc. phys. nat. **7.** 218. 1848. — 3. A. Erman, Astron. Nachr. **35.** 15. 1852. — 4. A. Secchi, C. R. **34.** 643. 883. 1852. — 5. M. Melloni, Pogg. Ann. **86.** 496. 1852. — 6. A. Secchi, Atti dei nuovi Lincei **5.** 246. 152; **7.** 130. 1856. — 7. C. R. Volpicelli, C. R. **35.** 953. 1852. — 8. C. L. Althaus, Pogg. Ann. **90.** 544. 1853. — 9. A. Secchi, C. R. **36.** 659. 1853. — 10. de Gasparin, C. R. **36.** 974. 1853. — 11. W. J. M. Waterson, Cosmos **3.** 461. 1853. — 12. Foote, Sill. Journ. (2) **22.** 377. 1851. — 13. C. P. Smith, Mech. Mag. **15.** 388. 1856. — 14. W. J. M. Waterson, Phil. Mag. (4) **25.** 497. 1862. — 15. A. Secchi, Cimento **16.** 275. 1863. — 16. W. E. Wilson, Phil. Mag. (4) **21.** 261. 1866. — 17. G. Lambert, C. R. **64.** 156. 1867. — 18. Ch. Soret, C. R. **65.** 526; **66.** 810. 1868. — 19. Baxendell, Mondes (2) **16.** 406. 1868; **17.** 618. 1868; Proc. of the lit. soc. of Manchester **7.** 36. 97. 1870. — 20. Th. M. Vernon, Mondes (2) **16.** 708. 1868; Manch. Proc. **7.** 46. 1870. — 21. Chase, Proc. Ann. Soc. **10.** Nr. 77. p. 309. 1868. — 22. P. Desains u. E. Branly, C. R. **69.** 1133. 1869. — 23. J. P. Harrison, Phil. Mag. (4) **39.** 70. 299. 1870. — 24. J. Ericsson, Engineering **10.** 375. 1870; **11.** 183. 242; **12.** 350. 1871; Nature **5.** 76. 1871. — 25. H. Dufour, Bull. vaud. **12.** Nr. 69. 1873. — 26. M. Hall, Nature **7.** 262. 1873. — 27. F. W. Stow, ibid. **7.** 255. 1873. — 28. A. Duponchel, C. R. **78.** 1015. 1352. 1874. — 29. Baxendell, Mem. Manch. Soc. (3) 1873. p. 128. — 30. Th. M. Vernon, ibid. — 31. J. Ericsson, Journ. de Phys. **5.** 288. 1876. — 32. A. Crova, C. R. **81.** 1205. 1876; **82.** 81. 375. 1871. — 33. J. Violle, ibid. **82.** 662. 729. 896. 1876. — 34. E. Bessels, Jelineks Ztschr. f. Meteorol. 1876. p. 267. — 35. O. Wiener, Verh. d. naturw. Vereins in Karlsruhe 1871. — 36. S. P. Langley, Nat. Ac. of Phil. Oct. 1876. — 37. A. Crova, C. R. **84.** 495. 1877. — 38. A. Crova, Ann. Chim. Phys. (5) **11.** 433. 1877. — 39. F. Rossetti, R. Ac. dei Lincei (3) **2.** 64. 1878. — 40. S. Haughton, Proc. R. Dubl. Soc. (2) **2.** 90. 1878; **6.** 417. 1880. — 41. E. Lecher, Wied. Ann. **12.** 466. 1886. — 42. S. P. Langley, Professional Papers of the Signal Service **15.** Washington 1883; Sill. Journ. **28.** 163. 1884. — 43. R. Savelief, C. R. **108.** 287. 1889. — 44. A. Crova, ibid. **108.** 289. 1889. — 45. O. Frölich, Meterorol. Ztschr. **5.** 382. 1888; **6.** 78. 1889. — 46. W. Zenker, ibid. **5.** 481. 1888. — 47. J. M. Pernter, ibid. **6.** 130. 1889. — 48. J. M. Pernter, Wien. Ber. (2) **27.** 1562. 1888. — 49. A. Crova, C. R. **108.** 35. 119. 482. 1889. — 50. K. Ångström, Wied. Ann. **39.** 294. 1890. — 51. A. Bartoli u. E. Stracciati, Bull. dell. Acc. Gioenia d. Sc. Nat. in Catania, 16. Dezbr. 1890. — 52. A. Crova u. Houdaille, Ann. Chim. Phys. (6) **21.** 188. 1890. — 53. Colley, Michkine u. Kazine, ibid. (6) **26.** 265. 286. 1892. — 54. O. Chwolson, Rep. f. Meteorol. St. Petersburg **15.** Nr. 1. 100 Seiten; **16.** 1893; Beibl. **18.** 190. 1894. — 55. R. Savelief, Ann. Chim. Phys. **28.** 399. 1893. — 56. O. Chwolson, ibid. **30.** 14?. 1893. — 57. H. Krone, Beibl. **18.** 763. 1894. — 58. W. E. Wilson, The Observatory **16.** 320. 1893; Beibl. **18.** 94. 1894. — 59. E. B. Frost, Astron. Nachr. **130.** 129. 1892; Beibl. **18.** 92. 1894. — 60. R. Savelief, C. R. **118.** 62. 1894. — 61. W. E. Wilson und P. L. Gray, Proc. Roy. Soc. London **55.** 250. 1894. — 62. W. E. Wilson, ibid. **55.** 246. 1894. — 63. J. Schukewitsch, Rep. f. Meteorol. **17.** Nr. 5. 1895; Beibl. **19.** 332. 1895. — 64. A. Bartoli, E. Stracciati u. G. Raffo, Nuov. Cim. (4) **1.** 76. 1895. — 65. A. Bartoli, E. Stracciati, G. Raffo und P. Petinelli, Rendic. Lomb. (2) **28.** 17 Seiten 1895. — 66. J. Vallot, C. R. **122.** 1530. 1896. — 67. H. Dutour u. C. Buhrer, Arch. et phys. nat. (4) **1.** 376; **2.** 365. 1896 u. ff. — 68. A. Crova, C. R. **122.** 654. 1896. — 69. G. B. Rizzo, Nuov. Cim. (4) **7.** 120. 1898. — 70. K. Ångström, Nova Acta Reg. Soc. Upsala **3.** 1900. — 71. C. Chistoni, Nuov. Cim. (4) **12.** 53. 1900. — 72. S. P. Langley, Astrophys. Journ. **17.** 89. 1903.

4. Mondstrahlung.

Ältere Literatur ist in den Fortschritten der Physik **2.** 273 ausführlich angegeben.

1. M. Melloni, C. R. **22.** 541; Pogg. Ann. **68.** 220. 1846. Beweist die Mondstrahlung. — 2. Buys-Ballot, Pogg. Ann. **70.** 154. 1846. Indirekter Schluß auf die Mondwärme. — 3. Knox, Athenäum 1852. p. 1013; Rep. Brit. Ass. **2.** 36. 1852. Konzentriert Mondstrahlen durch eine Linse, so daß sie fühlbar wurden. — 4. P. Smith, Mech. Mag. **65.** 388. 1856. — 5. J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **22.** 470. 1861. Fand Abkühlung durch die Mondstrahlen. — 6. D. D. Heath, Phil. Mag. (4) **22.** 486. 1861. Gegen die Erklärung von Tyndall (5). — 7. F. Zantedeschi, Mem. de Cherbourg **8.** 43. 1862. Historisches über Mondstrahlung. — 8. J. P. Harrison, Athenäum (2) 1865. p. 406. — 9. Earl of Rosse, Phil. Mag. (4) **38.** 3. 4. 1869. Wandte einen großen Hohlspiegel an. — 10. Marié-Davy, C. R. **69.** 705. 922. 1154. 1869. — 11. C. R. Volpicelli, ibid. **69.** 420. 1869. Historische Bemerkungen. — 12. Baille, ibid. **69.** 960. 1869. Erhielt mit Hohlspiegel und Thermosäule erwärmende Wirkung. —

Digitized by Google

13. F. ZANTEDESCHI, C. R. **69.** 1070. 1869. — 14. R. RADAU, Moniteur scient. 1869. p. 1043. — 15. EARL OF ROSSE, Phil. Mag. (4) **40.** 372. 1870. Fortsetzung von 9. Eine Glasplatte läßt nur 12 % der Mondstrahlung, dagegen 86 % der Sonnenstrahlung hindurch. Die Sonne strahlt 82600 mal soviel als der Mond. — 16. J. P. HARRISON, Monthly Notic. **28.** 39. 1867. — 17. EARL OF ROSSE, Phil. Trans. **2.** 587. 1873. Fortsetzung von 15. — 18. S. P. LANGLEY, SILL. Journ. (3) **38.** 421. 1889. Der Mond hat eine Temperatur von zwischen -20° und 0°. Das Maximum seiner Strahlung liegt bei $\lambda = 14\,\mu$. — 19. C. V. BOYS, Proc. Roy. Soc. **47.** 480. 1890. Konnte mit dem Radiomikrometer noch $^{1}/_{150000}$ der Wärmestrahlung des Vollmondes messen.

5. Wärmestrahlung der Sterne.

1. W. HUGGINS, POGG. Ann. **138.** 45. 1869. Fand durch Thermosäule und sehr empfindliches Galvanometer eine Ablenkung durch die Strahlung des Sirius von 2°, Pollux $1\,^{1}/_{2}{}^{\circ}$ und Castor 0°. Jedenfalls ein Irrtum. — 2. R. RADAU, Moniteur scient. 1869. p. 1043. Historisch. — 3. J. STONE, Proc. Roy. Soc. **18.** 159. 1870. Arcturus strahlt mehr Wärme aus als α-Lyrae. Jedenfalls ein Irrtum. — 4. C. V. BOYS, Proc. Roy. Soc. **47.** 880. 1890. Konnte mit seinem sehr empfindlichen Radiomikrometer keine Wärmestrahlung der Sterne erkennen. — 5. G. M. MINCHIN, Proc. Roy. Soc. **58.** 142. 1895. Bestimmte die elektromotorische Kraft, welche durch das Sternenlicht in photoelektrischen Zellen hervorgebracht wird und fand bei Regulus eine elektromotorische Kraft von 0,01 Volt, bei Arcturus 0,02 Volt. — 6. E. F. NICHOLS, Astrophys. Journ. **13.** 101. 1901. Konnte mit einem empfindlichen Kompensationsradiometer (WIED. Ann. **60.** 401. 1897) die Wärmestrahlung einiger Sterne messen. Sie verhielten sich bei Vega, Arktur, Jupiter, Saturn wie 1 : 2,2 : 4,7 ; 0,47, während die photometrischen Intensitäten der ersten drei Sterne sich verhielten wie 1 : 1 : 7,8.

Nachtrag.

Zu p. 351 ist noch eine Arbeit von L. PUCCIANTI (Phys. Ztschr. **1.** 49. 494. 1900) nachzutragen, welcher ebenfalls eine große Anzahl organischer Flüssigkeit spektrobolometrisch bis zu $\lambda = 2{,}75\,\mu$ auf ihre Absorption untersuchte und fand, daß alle Flüssigkeiten, welche Kohlenstoff in direkter Verbindung mit Wasserstoff enthalten, ein gemeinsames Absorptionsmaximum bei $\lambda = 1{,}71\,\mu$ besitzen.

Wärmeleitung.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1904 berücksichtigt.)

I. Allgemeines.

1. Sobald zwei Stellen A und B eines Körpers aus irgend welchen Ursachen verschiedene Temperaturen haben, findet ein Übergang von Wärmemengen zwischen ihnen statt. Die Wärme hat von selbst das Bestreben, vorhandene Temperaturdifferenzen auszugleichen, d. h. aus den wärmeren Teilen eines Körpers geht von selbst eine gewisse positive Wärmemenge fort zu den kälteren Teilen hin, wodurch die Temperatur der wärmeren Teile erniedrigt, die der kälteren Teile erhöht wird, bis sie, wenn es möglich ist, einander gleich geworden sind. Man kann die Verschiedenheit der Temperaturen an den beiden Stellen nur dadurch aufrecht erhalten, daß man dem wärmeren Teile in jedem Moment ebensoviel Wärme wieder zuführt, als er durch diesen Wärmeübergang verliert, und indem man dem kälteren Teile in jedem Moment genau dieselbe Wärme-

Digitized by Google

menge entzieht, welche ihm durch den Übergang von dem wärmeren Teile zugeführt wird. Dieser von selbst eintretende Prozeß des Wärmeübergangs von wärmeren zu kälteren Stellen eines Körpers kann nun auf dreifache Weise vermittelt werden. Es können von einem wärmeren Molekül Ätherschwingungen von gewisser Intensität ausgesendet werden und diese Ätherschwingungen können von den kälteren Molekülen, welche für sich weniger intensive Schwingungen aussenden, absorbiert werden. Diesen Vorgang nennt man Wärmestrahlung. Sie findet zunächst beobachtbar zwischen verschiedenen Körpern statt, die durch beliebige, die Strahlen nicht absorbierende Mittel getrennt sind. Aber es ist wahrscheinlich, obwohl ein direkter Beweis dafür noch nicht vorliegt, daß auch im Innern eines Körpers von Molekül zu Molekül solche Strahlungen übergehen, die man dann innere Strahlung nennt. Die zweite Möglichkeit des Wärmeübergangs findet statt bei allen Körpern, deren Teile gegeneinander verschiebbar sind, also bei Flüssigkeiten und Gasen. Die wärmeren Teile einer solchen Flüssigkeit dehnen sich aus, werden daher spezifisch leichter, während die kälteren spezifisch schwerer sind. Diese letzteren bewegen sich daher unter dem Einfluß der Schwere senkrecht abwärts, drängen die leichteren Teile nach oben und es findet so eine direkte Berührung wärmerer und kälterer Teile statt, durch welche der Wärmeübergang vermittelt wird. Diesen Vorgang nennt man Wärmeströmung oder Konvektion. Endlich drittens findet der Prozeß des Wärmeübergangs statt von Molekül zu Molekül bei Körpern aller Aggregatzustände. Die Moleküle eines Körpers hat man sich aus ausreichenden Gründen allgemein nicht in Ruhe, sondern in beständiger, teils schwingender, teils drehender, teils geradlinig oder krummlinig fortschreitender Bewegung zu denken, deren durchschnittliche lebendige Kraft um so größer ist, je höher die Temperatur des betreffenden Teiles des Körpers ist. Die durchschnittliche lebendige Kraft eines Komplexes von Molekülen bestimmt direkt seine Temperatur. Bei dieser Molekularbewegung finden nun fortwährend im Innern der Körper Zusammenstöße der Moleküle statt und es wird also lebendige Kraft von dem einen Molekül dem anderen mitgeteilt. Diesen direkten Übergang der Wärme von Molekül zu Molekül nennt man Wärmeleitung. Der eigentliche mechanische Prozeß der Wärmeleitung ist danach ein sehr komplizierter, da er wesentlich abhängt von der Art der Molekularbewegung in den Körpern. Es ist bisher auch nur für einen Fall, nämlich für den gasförmigen Zustand gelungen, aus der Hypothese über die Molekularbewegungen in ihnen die Erscheinungen der Wärmeleitung qualitativ und quantitativ abzuleiten. (S. darüber „Kinetische Gastheorie".[1]) Man kann aber, ohne molekular-theoretische Betrachtungen anzustellen, die Gesetze der Wärmeleitung rein aus der Erfahrung entnehmen und dieses ist zuerst von FOURIER[2] in seiner „Théorie analytique de la chaleur" 1822 geschehen.[3]

II. Theorie der Wärmeleitung.

2. Die Grundfrage der Theorie der Wärmeleitung ist folgende: Wenn zwei benachbarte Stellen eines Körpers die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 haben, wobei ϑ_1 größer als ϑ_2 sein möge, wenn ferner der Abstand dieser Stellen p ist, wie

[1] G. JÄGER hat Ansätze zu einer kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Flüssigkeiten aufgestellt (Wien. Ber. **102**. IIa. 883. 1893). — [2] J. B. FOURIER, Théorie analytique de la chaleur 1822 (deutsche Ausgabe von WEINSTEIN, Berlin 1884). — [3] Ein Versuch von J. BOUSSINESQ (Théorie analytique de la chaleur, mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la theorie mécanique de la lumière. Tome I. Problèmes generaux. Paris, Gauthier Villars, 1902), die Wärmeleitung wenigstens in festen Körpern nicht kinetisch, sondern als das Produkt innerer Strahlung aufzufassen, führt wieder auf die FOURIERschen Gleichungen. Zugleich führt BOUSSINESQ statt der Wärmemenge (Wärmestoff) vielmehr die Wärmeenergie ein, was in den Resultaten auf das gleiche hinauskommt. S. Beibl. **26**. 1056. 1902.

Digitized by Google

groß ist dann die Wärmemenge, welche in dem Zeitelement dt von der wärmeren Stelle zur kälteren in der Richtung p übergeht? Die empirische Antwort auf diese Frage lautet: die gesuchte Wärmemenge dQ ist proportional der Temperaturdifferenz $\vartheta_1 - \vartheta_2$ und der Zeit dt und hängt außerdem noch in gewisser Weise ab von p, so daß die Grundgleichung lautet

$$dQ = (\vartheta_1 - \vartheta_2)\,\varphi(p)\,dt \quad ,$$

wo $\varphi(p)$ eine Funktion des Abstandes ist, die mit wachsendem p rasch abnimmt, da zwei, weit voneinander getrennte Moleküle keine Wärme durch Leitung austauschen. Daß die übergehende Wärmemenge der Temperaturdifferenz genau proportional ist, ist eine Erfahrungstatsache insofern, als die Folgerungen aus dieser Behauptung alle mit der Erfahrung stimmen.

Über den Wert der Funktion $\varphi(p)$, d. h. über die Abhängigkeit der übergehenden Wärmemenge von der Entfernung der beiden ungleich temperierten Stellen, kann man in einem bestimmten Falle einfach entscheiden. Wir denken uns nämlich einen Körper in Form einer Platte, die von zwei unendlich ausgedehnten Ebenen A und B begrenzt sei. Der Abstand der beiden Ebenen, also die Dicke der Platte sei e. Es werde nun die eine der beiden Ebenen z. B. fortwährend auf der Temperatur ϑ_1 gehalten, indem man sie etwa mit einer Wärmequelle verbindet, welche stets diese Temperatur hat. Wenn beispielshalber ϑ_1 die Temperatur 100^0 sein soll, so kann man die Ebene A mit siedend gehaltenem Wasser in Berührung bringen. Ebenso sei die Ebene B permanent auf der Temperatur ϑ_2 gehalten. Wenn etwa ϑ_2 gleich 0^0 sein soll, so kann man dieses bewirken, indem man B mit schmelzendem Eis in Berührung bringt. Die beiden Grenzebenen werden also auf künstlichem Wege auf konstanter Temperatur erhalten, indem jede Wärmemenge, die durch Wärmeleitung der Ebene A entzogen wird, ersetzt wird durch eine gleiche, aus dem Reservoir (dem siedenden Wasser) kommende, und indem ebenso jede Wärmemenge, die B zugeführt wird, ihm entzogen wird, da sie zur Schmelzung von Eis benutzt wird. Die beiden Grenzebenen sind also stetig und dauernd auf festen Temperaturen und es fragt sich, welche Temperaturen herrschen in irgend einem Punkte im Innern der Platte. Man kann zuerst leicht einsehen, daß an jeder Stelle im Innern der Platte eine Temperatur sich herstellen muß, welche im Laufe der Zeit sich gar nicht ändert. Einen solchen Zustand, in welchem irgend welche physikalische Größen sich mit der Zeit nicht ändern, also von der Zeit unabhängig sind, nennt man einen stationären Zustand. Daß ein solcher Zustand in unserem Falle eintreten muß, läßt sich leicht zeigen. Denn es sei an einem Punkte P die Temperatur des stationären Zustandes gleich x. Solange diese Temperatur noch nicht erreicht ist, wird dem Punkte mehr Wärme zugeführt, als entzogen, seine Temperatur muß also steigen. Sie kann aber nicht höher steigen wie bis x. Denn würde sie größer, so würde nun mehr Wärme von dem Punkte fortgehen, als hinzukommt, die Temperatur würde also wieder fallen. Daraus folgt, daß die Temperaturverteilung in allen Punkten stationär sein muß. Nun ist die Temperatur in dieser Platte stationär, wenn alle Punkte einer jeden Ebene, die den Grenzebenen parallel ist, dieselbe Temperatur haben, und wenn die Temperaturen dieser einzelnen Ebenen proportional ihrer Entfernung von A abnehmen. Das heißt, wenn z der Abstand einer solchen Ebene von A ist, so ist die Temperatur ϑ dieser Ebene

$$\vartheta = \vartheta_1 - bz \quad ,$$

worin b eine Konstante ist. Diese läßt sich aber bestimmen. Denn in der Ebene B, für welche ja $z = e$ ist, soll $\vartheta = \vartheta_2$ sein, es ist also

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 - be \quad ,$$

Digitized by Google

also

$$b = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e}$$

und daher

$$\vartheta = \vartheta_1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} z \quad .$$

Es läßt sich zeigen, daß bei dieser Temperaturverteilung jede Ebene des Körpers ebensoviel Wärme zugeführt erhält, als sie abgibt, d. h. daß der Zustand stationär ist. Wir nehmen zwei Moleküle m und m', welche zu beiden Seiten dieser beliebigen Ebene liegen. Das eine habe die Koordinaten $a\,b\,c$, das andere $a'\,b'\,c'$. m' liege weiter von A entfernt als m. Die Temperaturen an diesen Stellen ϑ_c und ϑ_c' sind nach der vorausgesetzten Temperaturverteilung

$$\vartheta_c = \vartheta_1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} c \quad , \qquad \vartheta_{c'} = \vartheta_1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} c' \quad .$$

Ihre Temperaturdifferenz ist also

$$\vartheta_c - \vartheta_c' = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} (c' - c) \quad .$$

Ferner nehmen wir irgend zwei andere Moleküle n und n', welche zueinander genau so liegen, also auch genau denselben Abstand haben. Ihre Koordinaten seien a, b, $c + \zeta$ und a', b', $c' + \zeta$. Ihre Temperaturen sind dann

$$\vartheta_{c+\zeta} = \vartheta_1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} (c + \zeta) \quad , \qquad \vartheta_{c'+\zeta} = \vartheta_1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} (c' + \zeta) \quad .$$

Ihre Temperaturdifferenz ist also

$$\vartheta_{c+\zeta} - \vartheta_{c'+\zeta} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} (c' - c) \quad ,$$

d. h. genau so groß, wie die der Moleküle m und m'. Daraus folgt, daß diese beiden Molekülpaare einander stets gleich viel Wärme zusenden, da sie gleichen Abstand und gleiche Temperaturdifferenz haben. Denselben Schluß kann man aber auf je zwei Moleküle anwenden und daraus folgt, daß die vorausgesetzte Temperaturverteilung dem stationären Zustand entspricht.[1] Es ist also bei dieser Platte

$$\vartheta = \vartheta_1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} z \quad .$$

Die Wärmemenge nun, welche durch eine den Grenzflächen parallele Ebene zwischen zwei solchen Punkten wie m und m' in der Zeit dt pro Flächenelement df übergeht, ist proportional der Zeit dt, der Größe der Fläche df, der Temperaturdifferenz der Moleküle zu beiden Seiten der Platte und hängt außerdem ab von $c' - c = p$, dem senkrechten Abstand der beiden Moleküle. Sie ist nämlich:

$$dQ = df\,dt(\vartheta_c - \vartheta_{c'})\,\varphi(c' - c)$$

also

$$dQ = df\,dt\,\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} (c' - c)\,\varphi(c' - c) \quad .$$

[1] Diese Betrachtung rührt von FOURIER selbst her.

Digitized by Google

Das Produkt $(c' - c)\varphi(c' - c)$ hängt nur ab von der Substanz des Körpers, ist also eine dem Körper eigentümliche Konstante, und wir finden, wenn wir diese mit λ bezeichnen,

$$dQ = \lambda\, df \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} dt \quad .$$

Nun ist aber $\vartheta_1 - \vartheta_2/e = - d\vartheta/dz$, wobei $- d\vartheta/dz$ zweckmäßig als das Temperaturgefälle in unserer Platte bezeichnet wird, und es ergibt sich so für die Wärmemenge dQ, welche in der Zeit dt durch die Fläche df jedes Parallelschnittes geht, der Ausdruck:

$$dQ = - \lambda \frac{d\vartheta}{dz} dt\, df \quad .$$

Die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit durch einen Querschnitt einer Substanz durchgehende Wärmemenge nennt man die Intensität des Wärmestromes F in der Richtung der Normale dieses Querschnitts. Es ist also in unserem Falle

$$F = - \lambda \frac{d\vartheta}{dz} \quad .$$

Die Konstante λ heißt die innere Leitungsfähigkeit oder die Wärmeleitungskonstante der Substanz.

3. Aus dieser Betrachtung in dem einfachsten Falle läßt sich als begründete Annahme für den allgemeinsten Fall folgendes aufstellen. Wenn in einem Körper die Temperaturen von Punkt zu Punkt verschieden sind, so wird nach jeder von den drei Koordinatenrichtungen ein Temperaturgefälle vorhanden sein. Ist ϑ die variable Temperatur, also eine Funktion der Koordinaten $x y z$ der Punkte des Körpers, so geben die Größen

$$- \frac{d\vartheta}{\partial x} \quad , \qquad - \frac{\partial\vartheta}{\partial y} \quad , \qquad - \frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

das Temperaturgefälle nach den drei Richtungen an, und wenn der Körper molekular überall und nach allen Richtungen gleich beschaffen ist, so hat er auch für alle Richtungen dieselbe Konstante λ. An irgend einer Stelle ist dann die Intensität des Wärmestromes nach den drei Koordinatenrichtungen, die mit F_x, F_y, F_z bezeichnet werden

$$F_x = - \lambda \frac{\partial\vartheta}{\partial x} \quad , \qquad F_y = - \lambda \frac{\partial\vartheta}{\partial y} \quad , \qquad F_z = - \lambda \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \quad .$$

4. Wenn der Körper anisotrop (kristallinisch) ist, also nach den verschiedenen Richtungen sich verschieden verhält, und die drei Koordinatenachsen beliebig liegen (nicht in etwaigen Symmetrierichtungen der Substanz), so wird die einfachste, aus dem betrachteten Spezialfalle durch Erweiterung entnommene Annahme sein, daß die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit nach jeder der drei Richtungen übergehende Wärmemenge eine lineare Funktion dieser Komponenten des Temperaturgefälles ist, d. h. wenn $F_x F_y F_z$ die Intensitäten des Wärmestromes nach den drei Achsen sind, daß die Gleichungen bestehen:

$$- F_x = a_{11} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{12} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{13} \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \quad ,$$

$$- F_y = a_{21} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{22} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{23} \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \quad ,$$

$$- F_z = a_{31} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{32} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{33} \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \quad .$$

Digitized by Google

Die neun Konstanten $a_{11} \ldots a_{33}$ sind dann die Wärmeleitungskonstanten des (im allgemeinen anisotropen) Körpers nach den verschiedenen Richtungen.

Für einen isotropen Körper, für welchen durch Vertauschung von x in y und z auch F_x in F_y und F_z übergehen muß und der Wärmestrom in einer Richtung nur von dem Temperaturgefälle in dieser Richtung abhängen kann, ergibt sich aus diesem allgemeinen Ansatz, daß die drei Konstanten a_{11}, a_{22}, a_{33} einander gleich, nämlich gleich λ, die sechs anderen Konstanten gleich Null sein müssen, so daß für einen isotropen Körper wieder folgt:

$$F_x = -\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \quad , \qquad F_y = -\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \quad , \qquad F_z = -\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \quad .$$

5. Die Wärmeleitungskonstante λ läßt sich danach definieren als die Stärke des Wärmestromes nach irgend einer Richtung beim Temperaturgefälle 1 in dieser Richtung, oder als diejenige Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit geht, an der das Temperaturgefälle 1 herrscht.

Die Größe λ muß im allgemeinen selbst von der Temperatur abhängen, da die Abstände zweier Moleküle von dieser abhängen. Nur in erster Näherung kann man λ als eine wirkliche Konstante ansehen.

6. Wenn wir nun in einem ungleich temperierten, isotropen Körper ein kleines Parallelepiped betrachten, so muß durch jede von seinen sechs Flächen eine gewisse Wärmemenge, positiv oder negativ, in der Zeit dt hineinströmen und die ganze eingeströmte Wärmemenge muß die Temperatur des Parallelepipeds erhöhen. Die einströmende Wärmemenge ergibt sich, wenn $d\tau$ das Volumen des Parallelepipeds bezeichnet, nach einer mathematisch leicht erkennbaren Schlußweise zu

$$-dt\,d\tau \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad .$$

Wenn nun ϱ die Dichtigkeit der Substanz des Parallelepipeds, also $\varrho\,d\tau$ seine Masse und c seine spezifische Wärme ist, so wird durch diese Wärmemenge eine Temperaturerhöhung $d\vartheta$ hervorgebracht, und es ist:

$$\varrho\, c\, d\tau\, d\vartheta = -dt\,d\tau \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad .$$

Durch Einsetzen der Werte von F_x, F_y, F_z ergibt sich:

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right) = \varrho\, c \frac{d\vartheta}{\partial t} \quad ,$$

oder

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\lambda}{\varrho\, c} \Delta \vartheta \quad .$$

Die Konstante $\lambda/\varrho c$ wird häufig mit a^2 bezeichnet und es wird also

$$\frac{d\vartheta}{dt} = a^2 \Delta \vartheta \quad .$$

Die Konstante a^2 wird aus einem bald ersichtlichen Grunde die Temperaturleitungsfähigkeit des Körpers genannt.

Dieses ist die Grundgleichung der Theorie der Wärmeleitung in isotropen Körpern.

7. Aus den Definitionsgleichungen ergeben sich sofort die Dimensionen von a^2 und λ.

Da

$$\frac{d\vartheta}{dt} = a^2 \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right)$$

Digitized by Google

ist, so wird, wenn man diese Gleichung als Dimensionsgleichung schreibt und unter T die Einheit der Zeit, unter L die Einheit der Länge, unter $[\vartheta]$ die Einheit der Temperatur versteht

$$\frac{[\vartheta]}{[T]} = [a^2] \frac{[\vartheta]}{[L^2]}$$

und daraus

$$[a^2] = \left[\frac{L^2}{T}\right] .$$

Im C.G.S.-System ist also die Temperaturleitungsfähigkeit in cm^2/sec ausgedrückt.

Aus der Gleichung $\lambda / \varrho c = a^2$ erhält man dann auch die Dimensionen und Einheiten von λ. Diese hängen aber ab von den gewählten Einheiten für die Wärmemenge und für die Temperaturgrade. Da ϱ gleich einer Masse M, dividiert durch ein Volumen V ist und Mc gleich dem Verhältnis einer Wärmemenge zu einer Temperatur ist, so ist also

$$\lambda = \frac{1}{[T L]} \left[\frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Grad}}\right] .$$

Über die Dimensionen eines Temperaturgrades kann man zunächst keine bestimmten Angaben machen. Man kann die Temperaturgrade als eine reine Zahl betrachten, oder man kann, wie die kinetische Gastheorie es tut, die Temperatur gleich dem Quadrat einer Geschwindigkeit setzen, wodurch die spezifische Wärme eine reine Zahl wird. Ohne Hypothesen zu benutzen, behält man am besten die Einheit des Grades, welche unbestimmt bleibt, in der obigen Formel.

Wenn man dann die Wärmemengen in Kalorien ausdrückt, wie üblich, wobei man über die Kalorien noch die bekannten Festsetzungen machen muß, so wird also die Einheit von

$$[\lambda] = \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right] .$$

Wenn man die Wärmemenge in Arbeitseinheiten ausdrückt, so sind die Dimensionen von λ

$$[\lambda] = \left[\frac{M L}{T^3 \, \text{grad}}\right]$$

und die absolute Einheit von λ wird dann

$$[\lambda] = \left[\frac{\text{Erg}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right] .$$

Da 1 Kalorie = rund $4{,}2 \cdot 10^7$ Erg ist, so ist der Zahlenwert von λ für eine Substanz in Arbeitseinheiten in demselben Verhältnis größer als der Zahlenwert in Kalorien.

Man kann aber auch statt der Kalorie als Wärmeeinheit die Wattsekunde nehmen, wie es namentlich dann von Vorteil ist, wenn man die Wärmeleitung mit der elektrischen Leitung vergleicht. Da 1 Wattsekunde $= 10^7$ Erg $= 1/4{,}2$ Cal. ist, so sieht man, daß die auf cal. bezogene Wärmeleitungkonstante sich auf eine 4,2 mal größere Einheit bezieht, als die auf Wattsekunden bezogene. Die Zahlen von λ für Wattsekunden sind also 4,2 mal größer, als die auf cal/cm bezogenen, d. h. sie müssen durch 4,2 dividiert, oder mit 0,239 multipliziert werden, um auf die gewöhnliche cal bezogen zu werden. Man kann die Werte λ dann auch ausdrücken durch

$$[\lambda] = \left[\frac{\text{Watt}}{\text{cm} \cdot \text{grad}}\right] .$$

Digitized by Google

8. Zur vollständigen Bestimmung der konstanten oder variablen Temperatur eines ungleich temperierten Körpers genügt die obige Differentialgleichung nicht, sondern es müssen noch die Verhältnisse an den Grenzen des Körpers berücksichtigt werden. Wenn zwei verschiedene Körper aneinander grenzen und die Wärme durch beide hindurchgeht, so ist eine erste plausible Annahme, daß an der Grenze kein Sprung der Temperatur stattfindet. Sind ϑ und ϑ', die (variablen) Temperaturen an der Grenze, so ist die erste Bedingung, die man aufstellen kann

$$\vartheta = \vartheta' \quad .$$

Die Gleichung ist theoretisch, wenigstens für den stationären Zustand, sicher richtig. Ob sie auch für variable Zustände erfüllt ist, kann man nur aus dem Vergleich ihrer Folgerungen mit der Erfahrung entnehmen.[1] Im übrigen ist zu bedenken, daß sich diese Gleichung nur auf die wirklich mathematische Grenzfläche zweier Körper bezieht, die wir nicht experimentell erreichen können. In den außerordentlich dünnen wirklichen Grenzschichten eines Körpers kann sich die Temperatur sehr rasch ändern, so daß experimentell sich auch bei stationärem Zustand ein Temperatursprung zeigen kann, obwohl er theoretisch nicht vorhanden sein sollte. Bei sehr verdünnten Gasen ist ein solcher Temperatursprung von endlicher Größe nachgewiesen.

9. Damit an einer Grenzfläche niemals ein Temperatursprung herrsche, ist weiter noch notwendig, daß an der Grenzfläche keine Anhäufung von Wärme stattfindet, d. h. daß ebensoviel Wärme normal in den zweiten Körper fortgeführt werde, als von dem ersten an die Grenzfläche herankommt. Sind also λ und λ' die Leitungsfähigkeiten der beiden Substanzen und N die Normale zur Grenzfläche, so ist die zweite Grenzbedingung[2]:

$$\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = \lambda' \frac{\partial \vartheta'}{\partial N} \quad .$$

Auch die Berechtigung dieser Grenzbedingung, die man früher für eine a priori notwendige gehalten hat, muß an der Erfahrung geprüft werden. — Wenn diese Gleichung besteht, so folgt aus ihr, daß die Richtung des Wärmestromes an der Grensfläche zweier Medien eine Brechung erfährt. Ist nämlich die ebene Grenzfläche beider Medien die xy-Ebene, die Normale also die z-Achse, und verläuft der Wärmestrom im ersten Medium in der xz-Ebene, so verläuft er auch im zweiten in der xz-Ebene. Bildet die Richtung des Wärmestromes im ersten Medium mit der Normale den Winkel α, im zweiten Medium den Winkel α', und sind R und R' die Größen dieser Wärmeströme, so ist

$$F_x = R \sin\alpha \quad , \qquad F_z = R\cos\alpha \quad , \qquad F_x' = R'\sin\alpha' \quad . \qquad F_z' = R'\cos\alpha' \quad ,$$

$$\frac{F_z}{F_z'} = \frac{\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial N}}{\lambda' \frac{\partial \vartheta'}{\partial N}} = 1 \quad ,$$

also

$$R\cos\alpha = R'\cos\alpha' \qquad \text{oder} \qquad \frac{\cos\alpha}{\cos\alpha'} = \frac{R'}{R} \quad .$$

Andererseits ist

$$\frac{R'}{R} = \frac{F_x'}{F_x}\,\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha'} \quad ,$$

[1] Eine experimentelle Bestätigung dieser Gleichung gab G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **95**. 307. 1855. — [2] H. LORBERG, WIED. Ann. **14**. 300. 1881.

Digitized by Google

also

$$\frac{\operatorname{tang}\alpha'}{\operatorname{tang}\alpha} = \frac{F_x'}{F_x} = \frac{-\lambda' \frac{\partial \vartheta}{\partial x}}{-\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x}} = \frac{\lambda'}{\lambda} \quad .$$

Das Verhältnis der Tangenten der Richtungen des Wärmestromes mit der Normalen in beiden Medien ist gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeiten beider Medien für die Wärme. Auf diesen Satz gründet sich eine Methode zur Vergleichung von Wärmeleitungskonstanten zweier Substanzen. Aus der Genauigkeit, mit der dieses Verhältnis sich bestimmt — abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten —, ist umgekehrt auf die Richtigkeit dieser Grenzbedingung zu schließen, die bei stationärem Zustand übrigens nicht zweifelhaft sein kann.

10. Eine dritte, von FOURIER eingeführte Grenzbedingung, die für die Berechnung ausführbarer Experimente wichtig, aber im wesentlichen nicht sehr stichhaltig ist, ist folgende. Wenn ein Körper an Luft oder ein anderes Gas oder eine Flüssigkeit von niederer Temperatur grenzt, so wird in jedem Moment Wärme aus ihm in die Umgebung austreten, die Luft aber oder die Flüssigkeit wird durch Wärmeströmung in ihren einzelnen Teilen in lebhafte Bewegung kommen, ihre Temperatur wird, da die erwärmten Teilchen sich von dem Körper entfernen und dadurch sich wieder abkühlen, in einiger Entfernung von dem warmen Körper einen Wert haben, der unabhängig ist von der Anwesenheit des warmen Körpers. Diese Temperatur nennt man die Temperatur der Umgebung und es hat zuerst FOURIER die Annahme aufgestellt, daß die Wärmemenge, welche pro Zeit- und Flächeneinheit von einem Punkte der Oberfläche des Körpers mit der (variablen) Temperatur ϑ senkrecht zur Fläche in die Umgebung von der Temperatur ϑ_0 hineinströmt, proportional ist der Temperaturdifferenz $\vartheta - \vartheta_0$, daß also für eine solche Grenze die Gleichung gilt:

$$\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = -h(\vartheta - \vartheta_0) \quad .$$

Die Konstante h nennt man die äußere Wärmeleitungsfähigkeit (englisch: emissivity) der Substanz. Sie wird abhängen von der Natur der Substanz und von der Natur der Umgebung, ist also in keinem Falle allein eine der Substanz eigentümliche Konstante. Es wird bei ihr darauf ankommen, ob die Luft ruhig oder in Bewegung ist, ob in der Nähe des warmen Körpers spiegelnde oder rauhe, Wärme durchlassende oder absorbierende Körper vorhanden sind. Sie ist also jedenfalls keine in bestimmter Weise zu definierende Größe. Außerdem wird sie im allgemeinen noch von der Temperatur abhängen. Über die Gültigkeit dieser Gleichung bezw. deren Ersatz durch andere, siehe unten Nr. 80 f.

11. Die Differentialgleichung mit ihren Grenzbedingungen gilt nun sowohl für feste, als für flüssige und gasförmige Körper. Bei Flüssigkeiten und Gasen ist aber ein Punkt zu beachten. Wenn die einzelnen Flüssigkeitsteile selbst in Bewegung sind, indem sie etwa die Geschwindigkeitskomponenten $u\,v\,w$ besitzen, so gibt die Größe $d\vartheta/dt$ die Änderung der Temperatur pro Zeiteinheit an für ein Flüssigkeitsmolekül, welches sich aber selbst verschiebt. Will man daher die Änderung der Temperatur nicht an einem bestimmten Flüssigkeitsteilchen, sondern an einer bestimmten Stelle des Raumes $x\,y\,z$ finden, der abwechselnd von verschiedenen Flüssigkeitsteilchen eingenommen ist, so muß man beachten, daß

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z}\frac{dz}{dt} \quad ,$$

Digitized by Google

d. h.

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial\vartheta}{\partial t} + u\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + v\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + w\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

ist. Die Auflösung der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} + u\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + v\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + w\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = \frac{\lambda}{\varrho c}\Delta\vartheta$$

gibt dann ϑ als Funktion von $x\,y\,z\,t$, also als Funktion des Ortes in der Flüssigkeit und der Zeit.

12. Hat man zwei verschiedene Körper von gleicher Form und unter gleichen Oberflächenverhältnissen stehend, so wird die Temperatur bei beiden an den verschiedenen Stellen gleich sein und sich gleich mit der Zeit ändern, wenn für beide die Größen $\lambda/\varrho c$ und $\lambda'/\varrho' c'$ gleich sind. Man nennt aus diesem Grunde die Größe $\lambda/\varrho c$, wie oben angeführt, die Temperaturleitungsfähigkeit der Substanz.

Die Anwendung dieser Gleichungen auf bestimmte Probleme ergibt die Gesetze der Temperaturverteilung in jedem Falle. Diese ist abhängig von den Werten der Konstanten λ und eventuell h und durch einen Vergleich der Beobachtung mit der Theorie lassen sich diese Konstanten dann bestimmen. Die Methoden, welche bei dieser Bestimmung der Wärmeleitungskonstanten in Anwendung kommen, sind verschieden bei festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen.

Soweit die mathematische Theorie der Wärmeleitung bei speziellen Anordnungen, wie sie zur experimentellen Untersuchung von λ ausgeführt werden, in Betracht kommt, ist sie an den betreffenden Stellen später gegeben. Die Theorie aber hat auch, abgesehen von den physikalischen Problemen, selbständiges mathematisches Interesse, hat sich doch die ganze Theorie der FOURIERschen Reihen und FOURIERschen Integrale im Anschluß an sie herausgebildet, und so sind eine große Anzahl von Arbeiten über die Theorie der Wärmeleitung veröffentlicht worden, die zum Teil nur in losem Zusammenhang mit der eigentlichen physikalischen Wärmeleitung stehen. Es ist daher im folgenden zunächst eine Übersicht über die mathematischen Abhandlungen in dem Gebiet der Theorie der Wärmeleitung gegeben, zum Teil (bei neueren) mit kurzer Charakterisierung ihres Inhalts.

III. Literatur über die mathematische Theorie der Wärmeleitung.

1. Lehrbücher.

13. J. B. FOURIER, Théorie analytique de la chaleur 1822 (deutsch von WEINSTEIN 1884). — B. RIEMANN-WEBER, Die partiellen Differentialgleichungen der math. Physik. Neu bearbeitet. Bd. II. Braunschweig 1901. — G. KIRCHHOFF, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausg. von M. PLANCK. Leipzig 1894. — H. v. HELMHOLTZ, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausg. von F. RICHARZ. Leipzig 1903.

2. Abhandlungen.

14. J. M. C. DUHAMEL, Note sur les surfaces isothermes dans les corps solides, dont la conductibilité n'est pas la même dans tous les sens; LIOUVILLES Journ. **4**. 63. 1832. — J. M. C. DUHAMEL, Sur la méthode générale relative au mouvement de la chaleur dans les corps solides plongés dans des milieux, dont la température varie avec le temps; Mém. sav. étrang. **4**. 1833. — G. LAMÉ, Sur la propagation de la chaleur dans les polyèdres; Mém. sav. étrang. **4**. 1833. — G. POISSON, Théorie mathématique de la chaleur 1835. 1837. — G. LAMÉ, Note sur l'équilibre des températures dans les corps solides de forme cylindrique; LIOUVILLES Journ. (1) **1**. 77. 1836. — G. LAMÉ, Mémoire sur les surfaces isothermes dans les corps solides homogènes en équilibre de température; LIOUVILLES Journ. (1) **2**. 187. 1837; **4**. 100. 1839; **8**. 515. 1843. — G. LAMÉ, Mémoire sur l'équilibre des températures dans un ellipsoide; LIOUVILLES Journ. (1) **4**. 126. 351.

Digitized by Google

1839. — W. THOMSON, Note on a passage in FOURIERS Heat. Cambr. Math. Journ. **3.** 1841 (auch in Math. u. Phys. Papers ebenso wie die folgenden Aufsätze). — W. THOMSON, On the uniform motion of heat in homogeneous solid bodies and its connection with the mathematical theory of electricity; Cambr. Math. Journ. **3.** 1842; Phil. Mag. (4) **7.** 502. 1854. — W. THOMSON, On the linear motion of heat. ibid. **3.** 1842. 1843. — W. THOMSON, Note on orthogonal isothermal surfaces. ibid. **3.** 1843; **4.** 1844. — W. THOMSON, On the equations of the motion of heat referred to curvilinear coordinates. ibid. **4.** 1843. — W. THOMSON, Note on some points in the theory of heat. ibid. **4.** 1844. — HEAVEN, On the permanent state of heat in a thin uniform wire of any form acted on by two sources of heat of equal intensity at its extremities; Phil. Mag. (3) **29.** 1846. — J. AMSLER, Zur Theorie der Anziehung und der Wärme; CRELLES Journ. **42.** 316. 1851. — J. AMSLER, Über die Gesetze der Wärmeleitung im Innern fester Körper unter Berücksichtigung der durch ungleichförmige Erwärmung erzeugten Spannung; CRELLES Journ. **42.** 327. 1851. — J. BERTRAND, Théorème relatif à la conduction d'équilibre calorifique dans un corps homogène; C. R. **42.** 347. 1856. — J. M. C. DUHAMEL, Mémoire sur le mouvement de la chaleur dans un système quelconque des points. C. R. **43.** 1856. — C. NEUMANN, Über den stationären Temperaturzustand eines Körpers, welcher von zwei nicht konzentrischen Kugelflächen begrenzt wird; CRELLES Journ. **67.** 1862. — J. STEFAN, Über die Fortpflanzung der Wärme; Wien. Ber. **47.** 1. 1863. — L. LAURENT, Mémoire sur la théorie des imaginaires, sur l'équilibre des températures et sur l'équilibre de l'élasticité; Journ. de l'école polytechn. **23.** 1864. — C. NEUMANN, Theorie der Elektrizitäts- und Wärmeverteilung in einem Ringe Halle 1863. — W. WERNICKE, Disquisitiones de systematibus curvarum isothermarum. Inaug.-Diss. Berlin 1863. — P. MORIN, Sur une méthode de transformation des figures employés dans la théorie de la chaleur; C. R. **61.** 477. 1865. — A. PICART, Solution géometrique d'un problème d'analyse qui se présente dans la question des lignes isothermes permanents; Ann. de l'école normale **3.** 309. 1866. — J. BOUSSINESQ, Note sur un nouvel éllipsoide qui joue un grand rôle dans la théorie de la chaleur; C. R. **65.** 104. 1867. — CHRISTOFFEL, Sul problema delle temperature stazionarie e la rappresentazione di una data superficia; BRIOSCHIS Ann. d. Math. (2) **1.** 89. 1867. — J. BOUSSINESQ, Sur les spirales que decourt la chaleur en se répandant à partir d'un point interieur dans un milieu homogène dissymétrique; C. R. **66.** 1194. 1868. — P. MORIN, Sur la distribution des flux de chaleur et des conductibilities dans les milieux homogènes cristallisés C. R. **66.** 1332. 1868. — MATTHIEU, Sur le mouvement de la température dans les corps compris entre deux cylindres circulaires excentriques el dans des cylindres lemniscatiques; C. R. **68.** 590. 1869. — K. VON DER MÜHL, Über den stationären Temperaturzustand; CLEBSCH Ann. **2.** 643. 1870. — G. F. MEYER, Notiz über zwei in der Wärmetheorie auftretende bestimmte Integrale; CLEBSCH Ann. **3.** 157. 1871. — H. WEBER, Über ein Problem der Wärmetheorie; Züricher Vierteljahrsschrift (2) **16.** 116. 1871. — H. WEBER, Über den Temperaturzustand eines von zwei nicht konzentrischen Kugelflächen eingeschlossenen Körpers; SCHLÖMILCHS Ztschr. **17.** 1872. — E. GÖDECKER, Die Verteilung der Wärme in der Kugel; nach dem Vortrag von L. RIEMANN, Programm, Gymnasium Lüneburg 1873. — P. G. TAIT, On orthogonal isothermal surfaces; Trans. Edinb. Soc. **27.** 1874. — CHARET, Transmission de la chaleur; Mondes (2) 1877. — J. P. PEIRCE, Über die Bestimmung des Verteilungsgesetzes der Temperatur im Innern fester Körper; Proc. Amer. Soc. **4.** 1877. — O. BAER, Über die Bewegung der Wärme in einer homogenen Kugel; Programm des Collège franc. Berlin 1878. — C. NIVEN, Über die Wärmeleitung in Rotationsellipsoiden; Phil. Trans. **171.** 117. 1879. — P. LANGER, Über die Wärmebewegung in einer homogenen Kugel; Diss. Jena 1876. — W. THOMSON, Problems relating to underground temperatures; Phil. Mag. (5) **5.** 370. 1878. — H. MEYER, Über die von geraden Linien und von Kegelschnitten gebildeten Isothermen; Diss. Göttingen 1879. — R. KNAKE, Lineare Wärmebewegung in einem von zwei parallelen Wänden begrenzten Körper, dessen Grenzen mit einem Gase in Berührung stehen; Diss. Halle 1879. — M. ESCARY, Sur les functions introduites par LAMÉ dans la théorie analytique de la chaleur à l'occasion des éllipsoides de revolution; C. R. **88.** 1027. 1879. — B. WALTER, Problem des stationären Temperaturzustands für einen Rotationskörper, dessen Meridian eine gewisse Kurve vierter Ordnung ist; Diss. Leipzig 1880. — J. BOUSSINESQ, Sur les problèmes des températures stationaires etc.; LIOUVILLES Journ. (3) **6.** 177. 1880. — H. LORBERG, Über Wärmeleitung in einem System von Zylindern u. s. w.; WIED. Ann. **14.** 291. 426. 1881. — H. HERGESELL, Erörterungen zur FOURIER-POISSONschen Wärmeleitungstheorie; WIED. Ann. **15.** 19. 1882. — MELCHIOR, Untersuchung über den veränderlichen Temperaturzustand eines Zylinders u. s. w.; Programm; Realgym. Fulda 1884—85. — FUDISZAWA, Über eine in der Wärmeleitungstheorie auftretende Reihe; Diss. Straßburg 1881. — E. HARNACK, Theorie der Wärmeleitung in festen Körpern; SCHLÖMILCHS Ztschr. **32.** 41. 1867. — E. BELTRAMI, Einige Probleme der Wärmeleitung; Mem. della Acc. di Bologna (4) **8.** 291. 1887. — H. POINCARÉ, Über die analytische Theorie der Wärme; C. R. **101.** 967. 1888. — E. W. HOBSON, Synthetische Lösung einer Aufgabe über die Theorie der Wärmeleitung; Lond. Math. Soc. Proc. **9.** 279. 1889. — R. S. WOODWARD, Erkaltung und Kontraktion einer Kugel; Ann. of Math. (4) **3.** 75. 101. 129. 1888. — G. G. APPELROTH, Lösung einer Aufgabe über die Erwärmung der Körper; Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. (3) **21.** 31. 1889. — J. BOUSSINESQ, Berechnung der sukzessiven Temperaturen in einem

Digitized by Google

homogenen, athermanen unendlichen Medium, durch welches eine Wärmequelle hindurchgeht; C. R. **110.** 1242. 1890. — APPEL, Über die Theorie der Wärme; ibid. **110.** 1061. 1890. APPEL behandelt die Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

und zeigt, daß, wenn $u = f(x, t)$ eine Lösung dieser Gleichung ist, man eine andere Lösung erhält durch

$$u = \frac{e^{-\frac{x^2}{4t}}}{\sqrt{t}} f\left(\frac{x}{t}, \quad -\frac{1}{t}\right) \quad .$$

Dieser Satz wurde erweitert durch: E. KOBALD, Verallgemeinerung eines APPELschen Satzes aus der Theorie der Wärmeleitung; Wien. Anz. p. 22. 1894; Beibl. **19.** 239. 1895, indem er u nicht bloß von t und einem x, sondern von t und $x_1, x_2 \ldots x_n$ abhängen läßt. Speziell für $n = 3$ ergibt sich Folgendes. Wenn die Differentialgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

durch $u = f(x, y, z, t)$ gelöst wird, so ist eine andere Lösung

$$u = \frac{e^{-\frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{4t}}}{t^{3/2}} f\left(\frac{x}{t}, \quad \frac{y}{t}, \quad \frac{z}{t}, \quad -\frac{1}{t}\right) \quad .$$

Der Gleichung wird z. B. genügt durch $u = 1/r$, also auch durch

$$u = \frac{e^{-\frac{r^2}{4t}}}{t^{3/2}} \frac{t}{r} = \frac{e^{-\frac{r^2}{4t}}}{r\sqrt{t}} \quad ,$$

welches eine Lösung der Wärmeleitungsaufgabe für die Kugel mit konzentrischen Isothermen gibt. Der Satz von KOBALD ist aber noch viel allgemeiner. Spezielle Anwendungen gibt er auch in der Arbeit: E. KOBALD, Über einige partikuläre Lösungen der Differentialgleichung für die Wärmeleitung in einem Kreiszylinder und deren Anwendung; Wien. Ber. **103.** (II) 1361. 1894. — O. CHWOLSON, Über einen Fall von variabler Temperaturverteilung in einem Stabe; EXNERS Rep. **26.** 150. 1890. — F. LINDE, Methode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens einer Kugel und Wärmevorgänge in derselben; EXNERS Rep. **27.** 391. 1891. — G. H. BRYAN, Bemerkungen zu einem Problem der linearen Wärmeleitung; Proc. Cambr. Phil. Soc. **7.** 246. 1891. — G. H. BRYAN, Eine Anwendung der Methode der Bilder auf die Wärmeleitung; Proc. Lond. Math. Soc. **22.** 424. 1891. — O. CHWOLSON, Zwei Wärmeleitungsprobleme; WIED. Ann. **51.** 405. 1884. I. Stationärer Wärmezustand eines geraden Kreiszylinders, dessen eine Grenzfläche bestrahlt wird. II. Variabler Wärmezustand eines unendlich langen Drahtes, der mit einem Körper von gegebenem Temperaturverlauf verbunden ist. — H. POINCARÉ, Über gewisse in der Theorie der Wärmeausbreitung auftretende Reihenentwickelung; C. R. **118.** 383. 1894. Wenn eine Funktion $\vartheta = \Sigma A_i U_i$ gesetzt wird, so haben die Funktionen U_i die Gleichungen zu erfüllen

$$\Delta U_i + k_i U_i = 0 \quad \text{im Innern des Körpers},$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial u} + h \; U_i = 0 \quad \text{an der Oberfläche}.$$

FOURIER löste diese Aufgabe für den Rotationszylinder durch BESSELsche Funktionen mit ganzzahligem Index. POINCARÉ behandelt den Fall der Kugel und es ergeben sich BESSELsche Funktionen, deren Index eine halbe ungerade Zahl ist. — C. NEUMANN, Über die Bewegung der Wärme in kompressiblen oder auch inkompressiblen Flüssigkeiten; Sächs. Ber. Math. Phys. Klasse **1.** 1. 1894. In einer Flüssigkeit, die inneren Bewegungen unterworfen ist und deren einzelne Teile verschiedene Temperatur haben, sollen die Geschwindigkeiten $\alpha \beta \gamma$ an einem Orte, die Dichtigkeit ε, die Temperatur ϑ als Funktion der Zeit bestimmt werden. Erzeugen von Wärme durch Reibung ist eingeschlossen. Die Gleichungen von STOKES werden abgeleitet. Die Kontinuitätsgleichung gilt auch. Als fünfte notwendige Gleichung wird die Bedingung aufgestellt, daß eine Energiefunktion $f(\varepsilon, \vartheta)$ existiert, deren Ableitung nach der Zeit gleich der Summe der von außen zugeführten Wärme in Arbeit ist. Der analytische Ausdruck dieser letzteren Gleichung wird abgeleitet. — A. SOMMERFELD, Zur analytischen Theorie der Wärmeleitung; Math. Ann. **45.** 263. 1894. Ebenso wie man die Lösung der Potentialgleichung inter-

Digitized by Google

pretieren kann durch Annahme einer Wirkung, die von Polen ausgeht und die ganze Lösung aus solchen Einzelwirkungen zusammensetzen kann, so kann man die Lösung der Wärmeleitungsgleichung auch zusammensetzen aus Einzellösungen, die von Temperaturpolen ausgehen, wobei ein Punkt von der Temperatur t und den Koordinaten $x\,y\,z$ auf einen Punkt von der Temperatur τ und den Koordinaten $\xi\,\eta\,\zeta$ die Wirkung ausübt:

$$u = (t-\tau)^{3/2}\, e^{-\frac{r^2}{4a^2}(t-\tau)}\,, \qquad \text{wo} \quad r^2 = (x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2$$

Aus solchen Funktionen läßt sich im allgemeinen Falle die Lösung zusammensetzen. Als spezielle Anwendungen werden die Fälle eines nur linear ausgedehnten Stabes aus inhomogenem Material und der Fall eines Polygons, von dem ein Winkel gleich $2\pi/n$ ist, während die anderen gleich $\pi/2$ sind, behandelt. — LE ROY, Über das FOURIERsche Problem; C. R. **120.** 599. 1895. — C. PUSCHL, Wien. Ber. **103.** (II) 809. 1894. — LE ROY, Über die Integration der Gleichungen der Wärmeverbreitung I; Ann. école norm. (3) **14.** 379. 1897. Der Verfasser wendet die Methoden, die SCHWARZ, NEUMANN und POINCARÉ für die Potentialgleichung benutzt haben, auf die FOURIERsche Gleichung an, um Existenztheoreme zu beweisen. — H. HERGESELL, Die Abkühlung der Erde und die gebirgsbildenden Kräfte. Beiträge zur Geophysik **2.** 153. 1894. — G. LAURICELLA, Über die Ausbreitung der Wärme; Atti Acc. di Torino **33.** 729. 1893. Der Verfasser zerlegt die allgemeine Lösung der Differentialgleichung der Wärme in eine, welche stationärem Zustand entspricht und eine zweite, welche nach den singulären Lösungen in eine Reihe entwickelt wird, wie es STECKLOFF bei der Potentialgleichung gezeigt hat. — Lord RAYLEIGH, Über die Wärmeleitung der Luft in einem kugelförmigen Gefäß von konstanter Oberflächentemperatur; Phil. Mag. (5) **47.** 314. 1899. Der Verfasser behandelt die Wärmeentwickelung durch Kompression eines Teiles der Luft vermöge der Ausdehnung eines anderen Teiles durch die Wärme. — Lord KELVIN, Das Alter der Erde als eines für organisches Leben geeigneten Aufenthaltsortes; Phil. Mag. **47.** 66. 1899. Das Alter der erstarrten Erde wird auf 20—40 Millionen Jahre und das Alter der für organisches Leben geeigneten Erde auf 20—30 Millionen Jahre geschätzt. — G. DARBOUX, Über die isothermen Flächen; C. R. **128.** 1299. 1483. 1899. — C. GUICHARD, ibid. **130.** 159. 1900. — J. BOUSSINESQ, C. R. **130.** 1579. 1652. 1731. 1900; **131.** 9. 81. 1900; **133.** 497. 1901. — A. DOLBERG, Wärmeleitung in dem schalenförmigen Raume zwischen zwei nichtkonzentrischen Kugeln; Diss. München 1900. — E. PICARD, Über das Wärmegleichgewicht einer geschlossenen, nach außen strahlenden Fläche; C. R. **130.** 1499. 1900. — M. W. STECKLOFF, Das Problem der Abkühlung eines heterogenen Stabes; Ann. de Toulouse (2) **3.** 281. 1902. Es wird das Problem hier mittels der neuen Methoden der Entwickelung nach Fundamentalfunktionen gelöst. — H. S. CARSLAND, Über ein Problem der Wärmeleitung; Phil. Mag. (6) **4.** 162. 1902. Die Wärmeleitung in einem unendlichen Körper, der durch eine Ebene in einem Raume von der Temperatur Null strahlt. — J. BOUSSINESQ, Ableitung der Gleichungen für die Erscheinungen der Wärmekonvektion und Untersuchung des Abkühlungsvermögens von Flüssigkeiten; C. R. **132.** 138. 1901; **133.** 251. 1901. — L. NATANSON, Über die Wärmeleitung eines bewegten Gases; Krak. Anz. 1902. p. 137; Beibl. **26.** 1056. 1902. — E. CESARO, Über ein Problem der Wärmeleitung; Bull. de Belg. 1902. p. 387. Temperaturverteilung in einer Vollkugel bei gegebener Oberflächentemperatur und Anfangstemperatur, welche letztere in konzentrischen Schichten gleich sein soll. Das Problem ist schon von BELTRAMI 1887 gelöst. S. oben. — J. W. PECK, Über die stationäre Temperaturverteilung in einem dünnen Stabe; Phil. Mag. (6) **4.** 226. 1902. — P. DUHEM, Die Fortpflanzung der Wellen in elastischen Medien, je nachdem sie die Wärme leiten oder nicht leiten; C. R. **136.** 1537. 1903. — J. BOUSSINESQ, Über die Einheitlichkeit der einfachen Fundamentallösung und der asymptotischen Temperaturverteilung im Problem der Abkühlung; C. R. **138.** 402. 1904. — A. SCHUSTER, Einfluß der Strahlung auf den Wärmetransport; Phil. Mag. (6) **5.** 243. 1903.

IV. Bestimmung der Wärmeleitung von Metallen.

15. Die ersten Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitung von FOURIER[1] und PÉCLET[2], welche noch sehr ungenaue Resultate gaben, bestanden in folgendem. Es wurde eine Platte, von parallelen Ebenen begrenzt, (Mauer), auf der oberen Seite mit Wasser von $\vartheta_2{}^0$, auf der unteren mit Wasser von der höheren Temperatur $\vartheta_1{}^0$ in Berührung gebracht. Dann mußte durch die Platte die Wärme hindurchgehen und es mußte das obere Wasser allmählich wärmer werden. Seine Temperaturerhöhung und die Zeit, in der sie eintritt, also damit die pro Zeit-

[1] J. B. FOURIER, POGG. Ann. **13.** 1828. — [2] J. C. PÉCLET, ibid. **55.** 1842.

Digitized by Google

einheit durchgegangene Wärmemenge Q, wird gemessen. Nach der Grundgleichung der Wärmetheorie (oben p. 439) ist sie

$$Q = \lambda \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e} F \quad ,$$

wo F die Größe der Flächen, e der Abstand ist. Auf diese Weise läßt sich λ ermitteln. Damit das obere Wasser nur durch die Platte Wärme zugeführt erhalte, befand es sich in dem inneren Gefäß eines doppelmanteligen Zylinders, dessen Hohlraum mit Wolle angefüllt war, um keine Wärme von außen in das Gefäß einzulassen. Schon bei diesen ersten Versuchen machte sich ein Übelstand geltend, auf den bei allen Versuchen über Wärmeleitung sorgfältig Rücksicht genommen werden muß. Es bilden sich nämlich, auch wenn das Wasser in den beiden Gefäßen sorgfältig durchgerührt wird, doch an den Grenzflächen der Platte festhaftende stagnierende Wasserschichten, welche nun eine andere Temperatur haben als das Wasser in der unmittelbaren Nähe, und daher ist die Temperaturdifferenz der beiden Grenzebenen der Platte eine andere, als sie aus den Beobachtungen der Wassertemperatur folgt. Diese Grenzschichten müssen durch besondere Vorrichtungen entfernt werden. Bei dieser PÉCLETschen Anordnung läßt sich weder die theoretische Berechnung streng durchführen, denn die Vorgänge an den Seitenwänden der Platte sind unbestimmt — noch können die Versuche wegen des Strahlungsverlustes der Wasserflächen genaue Resultate geben. In der Tat fand PÉCLET für die Wärmeleitung des Bleies nur etwa den dritten Teil von dem später sich ergebenden richtigen Werte.

16. Um die stagnierenden Grenzschichten zu beseitigen, läßt man sie gewöhnlich durch Lappen, Pinsel oder Bürsten abwischen, die an den Grenzflächen ständig hin- und herbewegt werden.

Das bloße Bespritzen mit Wasser genügt im allgemeinen nicht, die Temperatur der Grenzfläche gleich der des Kühlwassers zu machen, vielmehr nimmt die Grenzfläche erst nach langer Zeit diese Temperatur an.[1] Richtiger führt man beim Bespritzen mit Wasser, welches die Temperatur 0^0 (Ausgang der Temperaturzählung) hat, als Grenzbedingung nicht ein, daß die bespritzte Fläche die Temperatur 0^0 hat, sondern daß sie vielmehr eine Temperatur hat

$$\vartheta = \omega \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x = x_0} \quad ,$$

wo $(\partial \vartheta / \partial x)_{x = x_0}$ das Temperaturgefälle in der Endfläche und ω eine Konstante ist.[2] Diese Annahme läßt sich auch durch die andere ersetzen, bei welcher die Länge eines Stabes, der an einer Endfläche bespritzt wird, um ein kleines Stück größer anzunehmen ist, als es in Wirklichkeit ist.

17. Die Untersuchungen über die Wärmeleitung fester Körper sind in verschiedenfacher Weise ausgeführt worden. Erstens kann man versuchen, in dem Körper einen stationären Zustand der Temperatur hervorzubringen und kann diesen beobachten, oder man kann einen Zustand hervorbringen, in welchem die Temperatur sich mit der Zeit ändert, den variablen Zustand, und gerade die Änderung der Temperatur mit der Zeit an einer Stelle experimentell beobachten. Beide Methoden sind angewendet worden.

Für eine Einteilung der vielen Untersuchungen ist aber das Prinzip der Methode, ob stationärer oder variabler Zustand benutzt wird, nicht so übersichtlich, wie eine solche, bei der man die Form der festen Körper, also hier der

[1] Siehe die Arbeit von E. GRÜNEISEN, WIED. Ann. **3**. 43. 1900. Auch R. WAGNER (Diss. Zürich 1902; Beibl. **27**. 534. 1903) hat darüber ausführliche Versuche angestellt. Siehe ferner E. ROGOWSKY, C. R. **137**. 1244. 1903. — [2] W. SCHAUFELBERGER, DRUDES Ann. **7**. 594. 1902.

Digitized by Google

Metalle, als Einteilungsgrund nimmt, also je nachdem Stäbe, Platten, Kugeln, Würfel u. s. w. zur Bestimmung benutzt werden, dafür verschiedene Klassen bildet. Obwohl diese Einteilung äußerlich erscheint, ist sie doch sehr wesentlich. Die ganze experimentelle Anordnung sowie auch die ganze Theorie der Versuche ist wesentlich verschieden, je nach der Form der benutzten Körper und es soll diese Einteilung daher zugrunde gelegt werden.

A. Stäbe.

18. Die Wärmeverteilung in einem dünnen Stabe von beliebigem Querschnitt, der einerseits von einer Wärmequelle Wärme empfängt und der andererseits die Wärme an die Luft ausstrahlt, ist leicht theoretisch zu bestimmen. Dabei kann man sowohl den stationären, wie den variablen Zustand untersuchen, und man kann, nach Ermittelung der äußeren Wärmeleitungsfähigkeit, die innere entweder absolut bestimmen, oder für verschiedene Substanzen relativ finden. Auf alle diese verschiedenen Weisen ist die Methode angewendet worden. Wir denken uns einen Stab, der so dünn sei, daß wir die Temperatur in jedem Querschnitt als konstant ansehen können. Die x-Koordinate sei in der Längsachse des Stabes. Es wird von jedem Punkte der Oberfläche die Wärmemenge $h\vartheta$ ausgestrahlt, wenn wir die Temperatur der Umgebung gleich Null setzen, und es ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial N} = -\frac{h}{\lambda}\vartheta \quad .$$

Unsere Differentialgleichung multiplizieren wir mit einem Flächenelement $dy\,dz$ des Querschnittes S und integrieren sie über den Querschnitt, um die Mitteltemperatur zu erhalten. Es ist dann

$$\iint\limits_S \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) dy\,dz + \iint\limits_S \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} dy\,dz = \frac{\varrho c}{\lambda}\iint \frac{\partial \vartheta}{\partial t} dy\,dz \quad .$$

Nach dem Greenschen Satze ist das erste Integral, wenn dl ein Element des Umfangs und N die äußere Normale ist

$$= \int dl\,\frac{\partial \vartheta}{\partial N} = -\frac{h}{\lambda}\int dl\,\vartheta \quad ,$$

und wenn ϑ' die Mitteltemperatur des Umfangs, U die Größe der Peripherie ist, so ist das erste Integral

$$= -\frac{h}{\lambda}\vartheta' U \quad .$$

Wenn ferner S die Größe des Querschnittes und ϑ'' die Mitteltemperatur im Querschnitt ist, so ist

$$\iint \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} dy\,dz = S\frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \iint \frac{\partial \vartheta}{\partial t} dy\,dz = S\frac{\partial \vartheta''}{\partial t} \quad ,$$

also ergibt sich

$$\frac{\partial \vartheta''}{\partial t} = \frac{\lambda}{\varrho c}\frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial x^2} - \frac{h}{\varrho c}\frac{U}{S}\vartheta' \quad .$$

Nun soll der Querschnitt so klein sein, daß $\vartheta'' = \vartheta' = \vartheta$ ist, dann ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\varrho c}\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - \frac{h}{\varrho c}\frac{U}{S}\vartheta \quad .$$

Digitized by Google

Dies ist die allgemeine Gleichung für die örtliche und zeitliche Temperaturverteilung in einem unendlich dünnen, nach außen strahlenden Stabe.[1]

a) Stationärer Zustand.

α) Eigenschaften desselben.

19. Für den Fall des stationären Zustandes ist $\partial \vartheta / \partial t = 0$, also

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = \frac{h}{\lambda} \frac{U}{S} \vartheta \quad .$$

Die vollständige Lösung dieser Gleichung ist

$$\vartheta = A e^{-\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}} x} + B e^{+\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}} x} \quad . \tag{1}$$

Wenn der Stab so lang ist, daß sein von der Wärmequelle entferntes Ende die Temperatur 0 hat (theoretisch $x = \infty$), so ist $B = 0$ und es bleibt

$$\vartheta = A e^{-\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}} x} \quad . \tag{2}$$

Daraus folgt zuerst, daß von dem erwärmten Ende an die Temperaturen in einem solchen Stabe in geometrischer Progression abnehmen müssen mit wachsender Entfernung. Dieser Satz wurde von BIOT[2] experimentell geprüft, indem er eine Metallstange an dem einen Ende erwärmte und in Abständen von 20, 30, 40, 50 u. s. w. cm in kleine, mit Quecksilber gefüllte Löcher der Stange Quecksilberthermometer brachte, mit denen er die Temperaturen an diesen Stellen maß. Aus zwei von den gemessenen Temperaturen ließ sich A und $\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}}$ berechnen, und aus diesen dann die entsprechenden ϑ für andere x. Die Beobachtung bestätigte die Theorie.

Wenn man zwei Stäbe gleichen Querschnitts und Umfangs von solcher Länge hat, daß ihre entfernten Enden die Zimmertemperatur behalten, und wenn man beiden gleiche äußere Leitungsfähigkeit h gibt, indem man sie mit demselben Überzug (Firnis, Lack, Ruß oder auch Silber u. dgl.) versieht, so werden, wenn man sie von derselben Wärmequelle erwärmen läßt, ihre Temperaturen an denjenigen Stellen x und x' gleich sein, für welche

$$\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}}\, x = \sqrt{\frac{h}{\lambda'}\frac{U}{S}}\, x' \quad ,$$

also

$$\frac{x}{x'} = \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'}}$$

ist.

Man braucht also nur zwei solche Stellen gleicher Temperatur aufzusuchen, um die Verhältnisse der Leitungsfähigkeiten zu erhalten.

---

[1] In dieser Gleichung sind Temperaturunterschiede in einem Querschnitt vernachlässigt. Das ist natürlich nicht vollständig richtig. Es wird um so richtiger, je kleiner bei einem kreisförmigen Stabe vom Radius R

$$\frac{h}{\lambda} R$$

ist. Im allgemeineren Falle gilt eine kompliziertere Temperaturverteilung, die von J. W. PECK [Phil. Mag. (6) 4. 226. 1902] untersucht wurde. — [2] J. B. BIOT, Traité de phys. 4. 1816.

Digitized by Google

Dies hat INGENHOUSS[1] getan, indem er eine Reihe verschiedener Stäbe mit Wachs überzog und sie zusammen in die Wand eines Kastens steckte, der mit siedendem Wasser gefüllt gehalten wurde. Das Wachs schmolz bei den verschiedenen Metallen (bei derselben Temperatur der Endfläche) um so weiter fort, je besser das Metall leitete. Die Versuche gaben natürlich nur qualitative Resultate, sind aber auch heute noch für die Demonstration, mit kleinen Abänderungen, sehr instruktiv.

β) Methode von DESPRETZ.

20. Wirkliche relative Bestimmungen über die Leitungsfähigkeit machte zuerst DESPRETZ[2] nach dieser Methode. Er wendete quadratische Stäbe an, die er alle mit demselben Lacke überzog. An gewissen Stellen des Stabes waren Löcher gebohrt, in welche Thermometer gesteckt wurden. Der gleiche Lacküberzug sollte allen Stäben dasselbe h sichern. Zur Berechnung wendete er die vollständige Formel (1) an. Sind die Temperaturen in drei Punkten x, $x + l$, $x + 2l$ bezw. ϑ, ϑ_1, ϑ_2, und wird

$$\sqrt{\frac{h}{\lambda} \frac{U}{S}} = f$$

gesetzt, so ist

$$\vartheta + \vartheta_2 = (A e^{-fx} e^{-fl} + B e^{+fx} e^{+fl})(e^{+fl} + e^{-fl}) \quad ,$$

$$\vartheta_1 = A e^{-fx} e^{-fl} + B e^{fx} e^{fl} \quad ,$$

also

$$\frac{\vartheta + \vartheta_2}{\vartheta_1} = e^{fl} + e^{-fl} \quad .$$

Beobachtet man also die Temperaturen ϑ, ϑ_1, ϑ_2 an je drei gleich weit voneinander abstehenden Stellen und nennt $\vartheta + \vartheta_2 / \vartheta_1$ (eine beobachtbare Größe) $2r$, so ist

$$e^{2fl} + 1 = 2 r e^{fl} \quad ,$$

$$e^{fl} = r + \sqrt{r^2 - 1} \quad , \qquad \text{mithin } fl = \log \text{nat} (r + \sqrt{r^2 - 1}) \quad .$$

Für einen zweiten Stab, in welchem das beobachtete Temperaturverhältnis bei gleichem l durch r' ausgedrückt sei, ist

$$e^{f'l} = r' + \sqrt{r'^2 - 1} \quad , \qquad \text{mithin } f'l = \log \text{nat}(r' + \sqrt{r'^2 - 1}) \quad ,$$

also

$$\frac{f}{f'} = \frac{\log \text{nat} (r + \sqrt{r^2 - 1})}{\log \text{nat} (r' + \sqrt{r'^2 - 1})}$$

und da U, S, h einander gleich gemacht sind, ist

$$\frac{f}{f'} = \sqrt{\frac{\lambda'}{\lambda}} \quad .$$

So findet man das Verhältnis der Leitungsfähigkeiten. DESPRETZ hat auf diese Weise Gold, Silber, Eisen, Platin, Kupfer, Zink, Zinn, Blei, außerdem Marmor, Porzellan, Sandstein, Tannenholz untersucht. Seine Methode ist prinzipiell einwurfsfrei, falls die Stäbe dünn genug sind, um die obigen theoretischen

[1] J. INGENHOUSZ, Gren. Journ. d. Phys. **24.** 1789. Eine Abänderung s. LOOSER, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. **11.** 168. 1898 und einen Vorlesungsversuch damit H. LOHMANN, ibid. **14.** 167. 1901. — [2] B. DESPRETZ, POGG. Ann. **12.** 281. 1828; dann C. R. **35.** 540. 1842.

Digitized by Google

Vereinfachungen zu rechtfertigen. Bei seinen Versuchen war das nicht der Fall, die Stäbe waren zu dick. Ferner brachten die Thermometer eine Abweichung des wirklichen Falles von dem theoretischen hervor. Weiter ist es fraglich, ob ein gleicher Überzug der Oberfläche auch ein gleiches *h* gewährleistet. Endlich ist die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur nicht berücksichtigt. HELMERSEN[1] und andere machten nach derselben Methode Versuche über eine Reihe schlecht leitender Körper, die später zu besprechen sind.

21. Eine Verbesserung an der Methode brachte zuerst LANGBERG[2] an, indem er statt der Thermometer die inzwischen entdeckten Thermoelemente zur Temperaturmessung anwendete. Er untersuchte so Stangen von Kupfer, Zinn, Blei und Stahl, wobei sich jedoch gegen seine Versuche ebenfalls Einwände erheben ließen, nämlich, ob der Kontakt zwischen Thermoelement und Stange ausreichend war, ob die Angaben der Thermoelemente den Temperaturen proportional waren u. s. w.

22. Die Frage, wie die Thermoelemente angebracht sein müssen, um nicht den Verlauf des Wärmestromes zu stören, ist allgemein von Wichtigkeit. Sie ist von R. WAGNER[3] eingehend studiert worden. Er findet, daß Anlöten oder Einstemmen des Thermoelements an der Oberfläche des Stabes übereinstimmende Resultate gibt. Auch das Durchziehen eines Thermoelements mit nackter Lötstelle durch ein Loch des Stabes, das an der Oberfläche 1 mm weit ist und sich in der Mitte bis auf 0,4 mm Weite verjüngt, so daß die Lötstelle in der Mitte metallische Berührung hat, gibt gute Resultate. Dagegen gibt das Durchziehen eines Thermoelements mit umwickelter, also isolierter Lötstelle, ganz falsche Resultate, die bis zu 17 % von dem wahrscheinlichen Werte abweichen.

23. Die Versuche nach der DESPRETZschen Methode wurden dann mit Thermoelementen in sehr exakter Weise von WIEDEMANN und FRANZ[4] weitergeführt. Alle Stangen wurden, um gleiches *h* zu erzielen, mit einer dünnen Silberschicht überzogen und diese poliert. Die Stangen wurden innerhalb einer Glasglocke aufgespannt und zum Teil in der Luft, zum Teil im luftleeren Raume untersucht. Das Thermoelement war möglichst klein, wurde möglichst fest und gleichmäßig angedrückt und blieb nur sehr kurze Zeit an der Stange. Die relativen Leitungsfähigkeiten ergaben sich etwas abweichend, je nachdem im luftleeren oder lufterfüllten Raume beobachtet wurde. Als sicherste Resultate geben die Verfasser folgende Werte für die auf Silber = 100 bezogenen Leitungsfähigkeiten, denen die Leitungsfähigkeiten für Elektrizität beigeschrieben sind:

	Leitungsfähigkeit für Wärme	Leitungsfähigkeit für Elektrizität nach LENZ
Silber	100	100
Kupfer	73,6	73,3
Gold	53,2	58,5
Messing	23,1	21,5
Zink[5]	19,0	22,6
Zinn	14,5	13,6
Eisen	11,6	—
Stahl	11,9	10,7
Blei	8,1	10,3
Platin	8,4	—
Neusilber	6,3	—
ROSEs Metall	2,8	1,9
Wismut	1,8	

[1] G. v. HELMERSEN, POGG. Ann. **88**. 461. 1853. — [2] L. CH. LANGBERG, ibid. **66**. 1. 1845. — [3] R. WAGNER, Diss. Zürich 1902; Beibl. **27**. 34. 1903. — [4] G. WIEDEMANN u. R. FRANZ, POGG. Ann. **89**. 497. 1853. — [5] G. WIEDEMANN, ibid. **95**. 338. 1855.

Digitized by Google

LANGBERG hatte gezeigt, daß die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle mit wachsender Temperatur abnehme. Nach den Versuchen von WIEDEMANN und FRANZ ist dasselbe Resultat wahrscheinlich, doch noch nicht quantitativ festzustellen.

Aus einem Vergleich der Leitungsfähigkeit für Wärme und der für Elektrizität ergab sich den Autoren der Schluß:

Die Metalle haben für Wärme und Elektrizität nahezu gleiche Leitungsfähigkeit.

In einer späteren Arbeit[1], die durch die Untersuchungen von CALVERT und JOHNSON[2] veranlaßt wurde, untersuchte WIEDEMANN auf dieselbe Weise einige Legierungen und erhielt folgende Resultate, wobei die Zahlen auch wieder auf Ag = 100 bezogen sind:

	Wärmeleitung	Elektrizitätsleitung
8 Tle. Cu + 1 Tle. Zn	27,3	25,5
6,5 Tle. Cu + 1 Tle. Zn	29,9	30,9
4,7 Tle. Cu + 1 Tle. Zn	31,1	29,2
2,1 Tle. Cu + 1 Tle. Zn (Messing)	25,8	25,4
3 Tle. Sn + 1 Tle. Bi	10,1	9,0
1 Tle. Sn + 1 Tle. Bi	5,6	4,3
1 Tle. Sn + 3 Tle. Bi	2,7	2,0

Ein Teil der Versuche von WIEDEMANN und FRANZ wurde nach der DESPRETZschen Methode auch von GOUILLAND[3] mit ähnlichen Resultaten wiederholt. Die Frage über das Verhältnis des Wärmeleitungsvermögens zum elektrischen Leitungsvermögen werden wir in Nr. 62 ff. im Zusammenhang besprechen.

24. Nach der DESPRETZschen Methode erhält man aus den Beobachtungen direkt einen Wert für die Größe

$$f = \sqrt{\frac{h}{\lambda}\,\frac{U}{S}}$$

(U = Umfang, S = Querschnitt), also für das Verhältnis h/λ des äußeren zum inneren Wärmeleitungsvermögen. Um λ selbst zu finden, und zwar absolut, muß man noch λ für den angewendeten Stab ermitteln. Das geschieht gewöhnlich dadurch, daß man den ganzen Stab gleichmäßig auf eine bestimmte Temperatur ϑ_a erhitzt und dann in der Luft sich abkühlen läßt und die Erkaltungsgeschwindigkeit an einem eingesteckten Thermometer oder Thermoelement mißt. Ist nämlich ϑ nicht von x abhängig, so liefert die Differentialgleichung (Nr. 18)

$$\frac{\partial \vartheta}{d t} = -\frac{h}{\varrho c}\,\frac{U}{S}\,\vartheta \quad ,$$

welches als Integral liefert

$$\vartheta = \vartheta_0\, e^{-\frac{h}{\varrho c}\frac{U}{S} t} \quad .$$

Die Erkaltungsgeschwindigkeit

$$-\frac{1}{\vartheta}\,\frac{d\vartheta}{d t} \quad ,$$

liefert sofort den Wert von h, wenn man noch ϱ, c, U, S gemessen hat.

[1] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **108**. 393. 1859. — [2] F. C. CALVERT u. R. JOHNSON, Phil. Trans. **148**. 349. 1858; **149**. 831. 1859. — [3] H. J. GOUILLAND, Ann. Chim. Phys. (3) **48** 47. 1856.

Digitized by Google

Einige absolute Bestimmungen von λ nach dieser Methode an Wismut und einigen Legierungen desselben mit Zinn sind von ETTINGSHAUSEN und NERNST[1] ausgeführt worden. Es ergab sich

	λ	
Bi	0,017	
99,05 Bi + 0,95 Sn . .	0,008	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
93,82 Bi + 6,14 Sn . .	0,012	

F. KOHLRAUSCH[2] hat ebenso nach der DESPRETZschen Methode mit Thermoelementen zwei Stäbe von 30 cm Länge aus weichem und glashartem Stahl untersucht. Das eine Ende der Stäbe wird durch Dampf erhitzt. Der Grund für diese Untersuchung lag auch in der Frage nach dem Verhalten der beiden Leitungsvermögen:

	λ	
harter Stahl	0,062	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
weicher Stahl . . .	0,111	

γ) Methode von FORBES.

25. Der stationäre Zustand in einem Stabe wurde noch in anderer interessanter Weise von FORBES[3] zur Bestimmung der Wärmeleitung benutzt, wobei ebenfalls zur absoluten Bestimmung von λ die Erkaltungsgeschwindigkeit benutzt wurde, aber in anderer korrekterer Weise, als sie eben erwähnt wurde. Es ist nämlich bei einem sich in der Luft abkühlenden Stabe nicht richtig, anzunehmen, daß die Temperatur an allen Stellen des Stabes in jedem Moment dieselbe sein werde. An den Enden wird im Gegenteil die Temperatur rascher sinken, als in der Mitte und es wird daher auch noch reine Wärmeleitung im Stabe selbst dabei stattfinden. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, ging FORBES folgendermaßen vor. Ist in einem langen Stabe, der an dem einen Ende erwärmt wird auf ϑ_0, am anderen die Zimmertemperatur (0°) hat, der stationäre Zustand eingetreten, so ist

$$\vartheta = \vartheta_0 e^{-\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}}x} \quad ,$$

Durch jeden Querschnitt fließt dann pro Zeiteinheit eine Wärmemenge

$$-\lambda S \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \lambda S \sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}}\, \vartheta_0 e^{-\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}}x} \quad .$$

Durch Beobachtung der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Stabes findet man in der früheren Weise die Größe

$$\sqrt{\frac{h}{\lambda}\frac{U}{S}} = f \quad ,$$

die also als bekannt angenommen wird. Von einem beliebigen Querschnitt x aus bis zum Ende des Stabes $x = l$ geht nun jede zugeführte Wärmemenge durch Ausstrahlung von dem Mantel und der Endfläche in die Luft über. Ist also v die Erkaltungsgeschwindigkeit an irgend einem Punkte des Körpers von bestimmter Temperatur (v eine Funktion von x), so ist:

$$\lambda S f \vartheta_0 e^{-fx} = \varrho c S \int_x^l v\, dx \quad .$$

---

[1] A. v. ETTINGHAUSEN u. W. NERNST, WIED. Ann. 33. 487. 1888. — [2] F. KOHLRAUSCH, ibid. 33. 678. 1888. — [3] J. D. FORBES, Athenäum, p. 1012. 1852; Edinburg Trans. 23. 133. 1862; 24. 73. 1865.

Digitized by Google

Die Erkaltungsgeschwindigkeit v ist dabei wie oben definiert. Wenn ein Körper von der Temperatur ϑ in einem Raume sich abkühlt, dessen Temperatur Null ist, so ist die Wärmemenge, die in dem Zeitelement dt durch die Oberfläche O tritt, gleich $h\,O\,\vartheta\,dt$, wo h das Emissionsvermögen ist. Durch diese austretende Wärmemenge nimmt die Temperatur des Körpers (von der Masse M und der spezifischen Wärme c) ab, um $d\vartheta$, d. h. es ist:

$$-M c\, d\vartheta = h\, O\, \vartheta\, dt$$

oder

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = -\frac{h\,O}{M c}\,dt \quad .$$

(Ist L die Länge des Stabes, so ist $O/M = U/S\varrho$ wie in Nr. 24).

Daher ist die Größe

$$\frac{\log\vartheta' - \log\vartheta}{t - t'} = \frac{h\,O}{M c} \quad ,$$

wo ϑ', ϑ und t', t entsprechende Temperaturen und Zeiten sind, konstant. Die beobachtbare Größe $(\log\vartheta' - \log\vartheta)/(t' - t)$ ist gerade die Erkaltungsgeschwindigkeit v des Körpers.

Kennt man nun v für jede Temperatur, d. h. für jeden Punkt des Stabes vom Querschnitt x bis l, so kann man

$$\int_x^l v\,dx$$

berechnen — zum mindesten graphisch oder numerisch — und wenn dieses Integral den Wert J_x hat, so findet man

$$\lambda = \frac{\varrho\, c\, J_x}{f\,\vartheta_0\, e^{-f x}} \quad .$$

Man findet also λ, ohne Voraussetzungen über die Größe von h machen zu müssen. Die Erkaltungsgeschwindigkeiten v für verschiedene Temperaturen bestimmte FORBES so, daß er einen Stab von derselben (?) Oberflächenbeschaffenheit wie den untersuchten auf verschiedene bekannte höhere Temperaturen brachte und erkalten ließ. So ließ sich v und damit J als Funktion von ϑ und damit von x und endlich λ finden. Ist λ unabhängig von der Temperatur, so muß man denselben Wert finden, welchen Querschnitt man auch als Ausgangspunkt nimmt. Hängt aber λ von der Temperatur ab, so muß für verschiedene Querschnitte x je ein anderer Wert von λ resultieren.

26. Als Wärmequelle für das eine Ende des Stabes nahm FORBES Bäder von Blei oder Bäder aus einer Mischung von Blei, Zinn und Wismut und konnte so Temperaturgrenzen von 275 bis 0° erhalten. Er hat nur Schmiedeeisen untersucht und gibt als Resultat an, daß die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur abnehme von 12,42 (bei 0°) bis 7,44 (bei 275° in relativem Maße). Zugleich konnte er die Wärmeleitungsfähigkeit in absolutem Maße bestimmen.

Bezieht man alle Größen auf das C.G.S.-System, so ist die Wärmeleitungsfähigkeit des Schmiedeeisens nach FORBES

$$\left.\begin{aligned} &\text{bei } 0^0 \;\ldots\; \lambda_0 = 0{,}207 \\ &\text{bei } 100^0 \;\ldots\; \lambda_{100} = 0{,}156 \\ &\text{bei } 200^0 \;\ldots\; \lambda_{200} = 0{,}1357 \\ &\text{bei } 275^0 \;\ldots\; \lambda_{275} = 0{,}1240 \end{aligned}\right\} \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$$

Digitized by Google

27. Die Versuchsmethode und die Resultate von FORBES wurden von einem englischen Komitee (TAIT, TYNDALL, STEWART) geprüft.[1] TAIT[2] selbst und nach ihm MITCHELL[3] stellten nach derselben Methode sehr ausführliche Versuche an, mit Stäben von 5 Fuß (engl.) Länge unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Fehlerquellen. Sie fanden zunächst, daß die Wärmeleitung bei allen untersuchten Metallen mit steigender Temperatur wächst, umgekehrt wie es FORBES gefunden hatte. Ihre Zahlen sind in ungewöhnlich definiertem Maße gegeben. Sie benutzen nämlich als Einheiten englischen Fuß, Minuten, Zentigrade und diejenige Wärmemenge, welche zur Temperaturerhöhung von 1 Kubikfuß der Substanz um 1° erforderlich ist. Die direkt von ihnen erhaltenen Zahlen sind folgende:

	0°	100°	200°	300°
Eisen	0,0119	0,01274	0,01358	0,01442
Kupfer (Crown) .	0,0776	0,0792	0,0808	0,0824
Kupfer (c) . . .	0,0520	0,0554	0,0588	0,0622
Neusilber . . .	0,0068	0,0082	0,0096	0,0120
Blei	0,0152	0,0160		

Unter Crownkupfer ist Kupfer von der besten, unter c Kupfer solches von der schlechtesten elektrischen Leitungsfähigkeit verstanden.

Um aus den obigen Zahlen absolute C.G.S.-Werte für λ zu erhalten, muß man sie mit $f^2 c \varrho / 60$ multiplizieren, worin $f = 30{,}479$ (Anzahl cm pro englischen Fuß) und c die spezifische Wärme, ϱ die Dichte der Substanz ist, also mit $15{,}4828\, c \cdot \varrho$.

Nun ist die spezifische Wärme von

	0°	100°	200°	300°
Eisen	0,1050	0,1151	0,1249	0,1376
Kupfer	0,08988	0,09422	0,09634	0,09846
Blei	0,02993	0,03108		
Neusilber . . .	—	0,09464		

Daraus ergeben sich also folgende absolute Werte für λ in C.G.S.

	0°	100°	200°	300°
Eisen	0,1509	0,1771	0,1831	0,2396
Kupfer (Crown) .	0,93960	1,0043	1,0485	1,0928
Kupfer (c). . .	0,62960	0,7031	0,7631	0,8247
Blei	0,07859	0,08760	—	—
Neusilber . . .	0,08469	0,1021	0,1291	0,1495

$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$

Diese Werte von λ sind erheblich unsicher, da c und ϱ für die Substanzen selbst nicht gemessen und in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht genau bekannt sind. Dagegen ergeben sich die Werte von $a^2 (= \lambda / \varrho c)$ direkt, ohne diese Unsicherheit, indem man die beobachteten Zahlen mit 15,4828 multipliziert.

Die erhebliche Zunahme dieser Werte von λ mit steigender Temperatur, welche nach den sorgfältigsten neueren Untersuchungen nicht richtig ist, macht diese Resultate entweder in bezug auf die Genauigkeit der Beobachtungen oder in bezug auf die Reinheit des Materials sehr verdächtig. Dagegen fällt schon hier die erhebliche Verringerung der Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers auf, wenn dasselbe nicht rein, sondern verunreinigt ist.

---

[1] P. G. TAIT, Rep. Brit. Ass. 1869. — [2] P. G. TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1880. p. 717; Phil. Mag. (5) **12**. 147. 1881. — [3] A. C. MITCHELL, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1887. p. 535.

Digitized by Google

28. Mitchell[1] hat noch weitere Versuche nach derselben Methode angestellt über die Wärmeleitung des Manganstahles (Stahl mit 9,89 % Mangan) und über die Wärmeleitung des Aluminiums.[2] In denselben ungewöhnlichen Einheiten wie oben ergab sich für:

	0°	100°	200°
Manganstahl . . .	0,00219	0,00272	0,00325

Da die spezifische Wärme des Manganstahles bestimmt wurde zu 0,124 bei 0°, 0,141 bei 100°, 0,159 bei 200°, so ist für:

	0°	100°	200°
Manganstahl . $\lambda =$	0,03280	0,04632	0,06240

Ebenso fand er für Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur den Wert 0,072, woraus sich, wenn man für Aluminium $c = 0{,}2135$, $\varrho = 2{,}6$ setzt, ergibt

$$\lambda = 0{,}6188 \quad .$$

29. E. Hall[3] untersuchte nach der Forbesschen Methode Gußeisen und Nickel und fand bei Gußeisen für λ Werte zwischen 0,098 und 0,116, für eisenhaltiges Nickel (85,44 % Ni, 7,56 % Fe) $\lambda = 0{,}106$ (bei 116°), für Geschützeisen (3,64 % C, 1,33 % Si) $\lambda = 0{,}105$ bei 115°.

30. R. W. Stewart[4] fand nach derselben Methode:

$$\text{für Eisen} \quad \lambda = 0{,}172\,(1 - 0{,}0011\,t) \quad ,$$

$$\text{für Kupfer} \quad \lambda = 1{,}10\ \ (1 - 0{,}00053\,t) \quad .$$

31. Ebenfalls nach der Methode von Forbes haben Quick, Child und Lanphear[5] die Wärmeleitung an zwei Kupferstäben beobachtet. Die Erwärmung des einen Endes geschah dadurch, daß auf das Ende des Stabes Asbest und darüber ein Eisendraht gewickelt wurde, der durch den Strom eines Akkumulators erhitzt wurde. Die Messung der Temperatur an den einzelnen Stellen des Stabes geschah bolometrisch, indem ein Kupferdraht auf einen Rahmen gewickelt über die einzelnen Stellen des Stabes geschoben wurde und der Widerstand durch die Wheatstonesche Brücke gemessen wurde. Der Zusammenhang zwischen diesem Widerstand und der Temperatur wurde empirisch durch Zuhilfenahme eines Quecksilberthermometers ermittelt. Um schließlich die Erkaltungsgeschwindigkeit zu finden, wurde der ganze Stab dadurch gleichmäßig erwärmt, daß er in das Innere eines Solenoids aus Eisendraht gebracht wurde, durch den ein starker Strom floß. Nach gleichmäßiger Erhitzung wurde das Solenoid entfernt und die Temperaturabnahme an der Mitte des Stabes bolometrisch bestimmt.

Das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers ergab

zwischen 74° und 167° bei 82° ein Maximum $\lambda = 0{,}963$
" " " " " 100 ein Minimum $\lambda = 0{,}915$
" " " " " 144 " " $\lambda = 1{,}006$
" " " " " 167 " " $\lambda = 1{,}024$

[1] A. C. Mitchell, Trans. Roy. Soc. Edinb. 35. 947. 1890. — [2] A. C. Mitchell, Edinb. Proc. 17. 300. 1889—90. — [3] E. Hall, Proc. Ann. Ac. of Arts and Sciences 1893. p. 262; Beibl. 18 663. 1894. — [4] R. W. Stewart, Phil. Trans. Lond. 184. 564. 1894. — [5] R. W. Quick, C. D. Child u. B. S. Lanphear, Phys. Rev. 2. 412. 1895; 3. 1. 1895.

Digitized by Google

Im Intervall von — 54 bis — 13,6 steigt die Wärmeleitung auch, bei -13^0 ist $\lambda = 0{,}994$, so daß zwischen -13^0 und 74^0 noch ein Maximum vorhanden sein kann. Dieser Verlauf von λ mit der Temperatur ist unwahrscheinlich.

32. BAILLIE[1] hat eine ausführliche Untersuchung über die Wärmeleitung des Nickels ausgeführt, wobei er zugleich die Methoden von FORBES und die nachher zu erörternde von ÅNGSTRÖM an demselben Material prüfte. Auch die spezifische Wärme des Nickels wurde gemessen und zu 0,104, 0,105, 0,113 gefunden.

Die Wärmeleitungskonstante ergab sich zu

$$\lambda = 0{,}132 \quad .$$

Bei Temperaturen bis 200^0 C ändert sich diese Zahl nur in der dritten Dezimale.

b) Variabler Zustand.

α) Methode von F. NEUMANN.

33. Während bei den beschriebenen Methoden der stationäre Zustand eines Stabes beobachtet wird und die absolute Bestimmung von λ von der Erkaltungsgeschwindigkeit abhängig gemacht wird, unterzog F. NEUMANN[2] den variablen Zustand direkt der Untersuchung. Der Stab wurde zuerst an einem Ende erwärmt und nachdem der stationäre Zustand eingetreten war, die Wärmequelle fortgenommen, und nun der Temperaturabfall im Verlauf der Zeit an bestimmten Punkten gemessen.

Die Differentialgleichung ist die frühere

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\varrho c} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - \frac{h}{\varrho c} \frac{U}{S} \vartheta \quad .$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\vartheta = \sum e^{-\beta_i t} (A_i \cos \alpha_i t + B_i \sin \alpha_i t)\, X_i \quad ,$$

wobei X_i eine Funktion von x allein ist, die der Gleichung genügt:

$$\frac{d^2 X}{d x^2} = m^2 X \quad (m = \text{const}) \quad .$$

Durch Ermittelung der Temperaturen an den beiden Enden des Stabes (mittels Thermoelementen) ϑ_0 und ϑ_l in ihrer Abhängigkeit von der Zeit findet man, nach Auflösung transzendenter Gleichungen, worüber die Originalarbeit einzusehen ist[3], daß man durch $\vartheta_0 + \vartheta_l$ und $\vartheta_0 - \vartheta_l$ sowohl λ wie h finden kann. In dieser Weise fand NEUMANN folgende Werte von λ etwa für 50^0 gültig:

	λ $\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
Eisen	0,1638
Kupfer	1,1080
Messing	0,3020
Zink	0,3071
Neusilber	0,1094

34. Ähnlich wie bei Stäben läßt sich auch bei Ringen und bei Kugeln der variable Zustand theoretisch behandeln.

Bei Ringen hat H. F. WEBER[4] derartige Messungen angestellt, die aber nicht ausführlich publiziert sind.

---

[1] T. C. BAILLIE, Trans. Roy. Soc. Edinb. 39. 361. 1897—98. — [2] F. NEUMANN, Ann. Chim. Phys. (3) 66. 2862. — [3] Siehe auch G. KIRCHHOFF, Vorl. über Wärme p. 37. — [4] H. F. WEBER, Ber. 1880. p. 459.

Digitized by Google

Nach der Methode von H. F. WEBER hat BEGLINGER[1] sehr viele Eisensorten auf ihre Wärmeleitung untersucht. Stahl und Schmiedeeisen geben konstantere Werte von λ als Gußeisen. Durch Härten wird der Stahl etwas weniger leitend, sonstige Bearbeitung verändert bei Stahl den Wert von λ nicht, wohl aber bei Schmiedeeisen.

β) Methode von ÅNGSTRÖM.

35. Eine andere Methode, den variablen Zustand zu benutzen, wurde von ÅNGSTRÖM[2] gegeben. Er nahm Stäbe, die er an dem einen Ende erst eine gemessene Zeit hindurch erwärmte, dann eine ebenso lange Zeit hindurch abkühlte und beobachtete, nachdem das verschiedene Male geschehen war, den Verlauf der Temperaturen an zwei Stellen mittels Thermometern. Daraus läßt sich ebenfalls λ bestimmen.[3] So fand ÅNGSTRÖM für:

$$\begin{array}{rl} \text{eisenhaltiges Kupfer} & a^2 = 1{,}163\ (1 - 0{,}001519\,t) \\ \text{Eisen} & a^2 = 0{,}2409\,(1 - 0{,}002874\,t) \end{array} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right) .$$

Indem man für ϱc ihre Werte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur einsetzt, ergibt sich:

$$\begin{array}{ll} \text{für Kupfer} & \lambda = 0{,}9394\,(1 - 0{,}001065\,t) \\ \text{für Eisen} & \lambda = 0{,}1842\,(1 - 0{,}001562\,t) \end{array} \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right) .$$

Auf dieselbe Weise bestimmte ÅNGSTRÖM für Quecksilber (welches er in eine Röhre füllte) den Wert bei 50^0:

$$\text{Quecksilber } \lambda = 0{,}0177 \quad .$$

36. Die ÅNGSTRÖMsche Methode läßt sich auch so benutzen, daß man beide Enden des Stabes periodisch erwärmt und abkühlt. Man gibt, wie H. WEBER[4] es tat, dem einen Ende die Temperatur ϑ_2, dem anderen die Temperatur ϑ_1. Nach einer bestimmten Zeit gibt man dem ersten Ende ϑ_1, dem zweiten ϑ_2 u. s. f. Man vertauscht die Temperaturen periodisch und beobachtet den Temperaturverlauf in der Mitte des Stabes. WEBER brachte dort ein Thermoelement zur Temperaturmessung an. Man erhält auf diese Weise sowohl λ, wie h die äußere Wärmeleitungsfähigkeit. Es ergab sich:

$$\begin{array}{lll} \text{für Eisen} & \lambda = 0{,}1485 & \text{bei } 39{,}23^0 \\ \text{für Neusilber} & \lambda = 0{,}08108 & \text{bei } 31{,}25^0 \quad . \end{array}$$

In der Anwendung der Methode scheinen noch unerkannte Schwierigkeiten zu liegen (siehe Nr. 40).

---

[1] W. BEGLINGER, Diss. Berlin 1896; Beibl. **21.** 627. 1897. — [2] K. ÅNGSTRÖM, POGG. Ann. **114.** 513. 1861; **118.** 423. 1862; **123.** 628. 1864. Siehe W. DUMAS, ibid. **129.** 272. 393. 1866. P. G. TAIT, Proc. Edinb. Soc. **8.** 1874. — [3] N. EUMORFOPOULOS [Phil. Mag. (5) **39.** 280. 1894] hat nach der ÅNGSTRÖMschen Methode für drei Messingstäbe von 0,3377 cm, 0,6426 cm und 0,9654 cm Durchmesser unter sonst gleichen Umständen verschiedene Werte für λ erhalten, woraus er schließt, daß die innere und äußere Wärmeleitungsfähigkeit abhängt von der Dicke des angewendeten Stabes. Die Werte für λ waren

Radius	λ
0,3377	0,2524
0,6426	0,2344
0,9654	0,2386

Daß die äußere Wärmeleitung etwas vom Radius des Stabes abhängt, ist wohl möglich. Bei der inneren müssen noch die näheren Gründe für dieses Resultat ermittelt werden. — [4] H. WEBER, POGG. Ann. **146.** 257. 1872.

Digitized by Google

37. Vergleichende Versuche nach der Methode von ÅNGSTRÖM und nach der Methode von NEUMANN mit dem Ringe hat HÄGSTRÖM[1] angestellt, wobei er Thermoelemente als Meßapparate benutzte. Er fand so für:

Schwedisches Kupfer . . . . $\lambda = 0{,}954\,(1 - 0{,}00064\,t)$

Englisches Kupfer (0,15 % Phosphor enthaltend) $\lambda = 0{,}392\,(1 + 0{,}000343\,t)$.

Über vergleichende Versuche nach der Methode von ÅNGSTRÖM und FORBES s. oben Nr. 32.

γ) Methoden von LORENZ.

38. Im Jahre 1881 hat L. LORENZ[2] in Kopenhagen das Wärmeleitungsvermögen von Metallen untersucht, indem er ebenfalls den Temperaturverlauf in Stangen beobachtete. Und zwar bediente er sich zweier Methoden. Die eine (von ihm als zweite benutzt) war die oben angeführte Methode von FORBES, die Beobachtung des stationären Temperaturzustandes in einer einseitig erwärmten Stange, verbunden mit der Beobachtung der Erkaltungsgeschwindigkeit. In bezug auf die letztere benutzte er jedoch nicht die angeführte Annahme, daß die pro Flächen- und Zeiteinheit nach außen gestrahlte Wärmemenge $= h\vartheta$ ist, oder wenn man h selbst als von der Temperatur (in engen Grenzen linear) abhängig annimmt, gleich $h\vartheta(1 + \beta\vartheta)$ ist, sondern er leitete aus theoretischen Überlegungen über die Erkaltung, welche ja wesentlich auf Wärmeströmung beruht, die Formel her (s. unten Nr. 81), daß die Änderung der Temperatur mit der Zeit, $d\vartheta/dt$, gesetzt werden kann

$$\frac{d\vartheta}{dt} = -h\vartheta(1 + \eta\vartheta^{1/4}) \quad ,$$

woraus:

$$t = \frac{4}{h}\log\frac{\vartheta^{-1/4} + \eta}{\vartheta_0^{-1/4} + \eta}$$

sich ergibt. h und η sind zwei Konstanten. Versuche bestätigen die Form dieser Lösung, die sich für schwache Erwärmungen sogar auf eine Gleichung mit einer Konstante l reduziert von der Form:

$$t = \frac{4}{l}\left(\vartheta^{-1/4} - \vartheta_0^{-1/4}\right) \quad .$$

Die Temperaturen an den einzelnen Punkten der Stange wurden durch Thermoelemente gemessen. Die Stangen selbst wurden, um ihnen gleiche Oberfläche zu geben, vernickelt.

Die Resultate der Versuche dienten zur Bestätigung der nach einer anderen Methode mit denselben Stangen durchgeführten Bestimmungen. Eine Stange wird von dem einen Ende her erwärmt (durch Berührung mit einer heißen Stange) und es werden die Temperaturen an einer Reihe gleich weit voneinander abstehenden Punkten bei dieser Erwärmung gemessen. Diese Punkte waren je 2 cm voneinander entfernt, und ihre Temperaturen wurden durch Thermoelemente ermittelt. Dann hört man mit der Erwärmung auf, wodurch die Temperaturen der einzelnen Punkte wieder zurückgehen und mißt wieder den zeitlichen Temperaturverlauf. Sind dann $u_0, u_l, u_{2l}, u_{3l} \ldots u_{nl}$ die Temperaturen an den einzelnen um l (= 2 cm) voneinander abstehenden Punkten und nennt man die Summen $u_l + u_{2l} + u_{3l} \ldots u_{n-1\,l}$ (also vom zweiten bis zum vorletzten Punkte) während der Erwärmung Σ, während der Abkühlung Σ', den zeitlichen Verlauf des Wertes

[1] K. L. HÄGSTRÖM, Öfvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1891. Nr. 2. p. 45; Nr. 5. p. 289; Nr. 6. p. 381. — [2] L. LORENZ, WIED. Ann. 13. 422. 1881.

Digitized by Google

dieser Summen (den man beobachtet) $d\Sigma/dt$ und $d\Sigma'/dt$, nennt man ferner die Größe $u_0 - u_l + u_{nl} - u_{(n-1)l}$ (d. h. die Summen der Differenzen der ersten beiden und letzten Punkte) bei der Erwärmung Δ, bei der Abkühlung Δ', so läßt sich leicht zeigen, daß

$$\frac{\lambda}{\varrho c} = \frac{l^2}{\Delta - \Delta'}\left(\frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt}\right)$$

ist. Man braucht also nur Δ, Δ', $d\Sigma/dt$ und $d\Sigma'/dt$ zu messen, und h fällt dabei ganz fort. Mittels dieser beiden Methoden fand LORENZ folgende Werte für λ und zwar sowohl bei 0° (λ_0) als bei 100° (λ_{100}).

Wärmeleitung

Substanz	λ_0	λ_{100}	Substanz	λ_0	λ_{100}
Kupfer	0,7198	0,7226	Eisen	0,1665	0,1627
Magnesium	0,3760	0,3760	Zinn	0,1528	0,1432
Aluminium	0,3445	0,3619	Blei	0,0836	0,0764
Messing (rot)	0,2460	0,2827	Neusilber	0,0700	0,0887
Kadmium	0,2200	0,2045	Antimon	0,0442	0,0396
Messing (gelb)	0,2041	0,2540	Wismut	0,0177	0,0174

Die Zahlen sind alle absolut (cal/cm sec grad). Es ergibt sich daraus, daß die Wärmeleitungsfähigkeit nach diesen Versuchen mit steigender Temperatur

zunimmt bei Kupfer, Aluminium, Messing, Neusilber,
abnimmt bei Kadmium, Eisen, Zinn, Blei, Antimon, Wismut,
konstant bleibt bei Magnesium.

δ) Methode der Abkühlung oder Erwärmung durch zwei verschiedene Temperaturen.

39. Eine andere Art und Weise, den variablen Wärmezustand von Stäben zur Ermittelung der Wärmeleitungsfähigkeit zu benützen, ist von SCHULZE[1] angewendet worden. Ein Metallstab, der der freien Luft ausgesetzt ist, enthält einige Zentimeter von seinem einen Ende entfernt ein Bohrloch zur Aufnahme eines Thermoelements. Das zunächst liegende Ende (das andere ist sehr weit, theoretisch unendlich weit, entfernt) wird nun einmal mit Wasser von der Temperatur ϑ_1, das andere Mal mit Wasser von der Temperatur ϑ_2 plötzlich und kräftig bespritzt. Man beobachtet die Zeiten, in welcher beidemal das Thermoelement dieselbe Temperatur angibt; nimmt die Endfläche sofort die Temperatur des spritzenden Wassers an, so ist in der Zeit t nach Beginn des Spritzens die Temperatur in einem Abstand x vom Ende gegeben durch die schon von FOURIER[2] gefundene Formel

$$\vartheta = \frac{2\vartheta_0}{\sqrt{\lambda}} \int_{\frac{x}{2\lambda\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-q^2}\, dq \quad ,$$

wo ϑ_0 die Temperatur des spritzenden Wassers ist. Für die Beobachtungen muß also sein, wenn ϑ_1 und ϑ_2 die Temperaturen des Wassers, t_1 und t_2 die beobachteten Zeiten sind

$$\vartheta_1 \int_{\frac{x}{2\lambda\sqrt{t_1}}}^{\infty} e^{-q^2}\, dq = \vartheta_2 \int_{\frac{x}{2\lambda\sqrt{t_2}}}^{\infty} e^{-q^2}\, dq \quad ,$$

[1] F. A. SCHULZE, Diss. Berlin 1897; WIED. Ann. 66. 207. 1898. — [2] J. B. FOURIER, Analytische Theorie der Wärme. Deutsche Ausgabe, p. 331.

Digitized by Google

woraus, da für das Integral Tafeln vorliegen, der Wert von λ zu berechnen ist. So fand der Verfasser für Kupfer 0,6108 mit einem Fehler von weniger als 1%.

Nach derselben Methode hat der Verfasser[1] auch eine Reihe von Eisenstäben untersucht, hauptsächlich, um den Grund der Abweichungen für das Wiedemann-Franzsche Gesetz zu finden (s. unten Nr. 68).

40. Indes ist die Annahme, daß die Endfläche sofort die Temperatur des fließenden Wassers bekommt, nicht erlaubt.[2] R. Wagner[3], der diese Annahme besonders geprüft hat, findet, daß durch sie die Resultate von Schulze um 5 bis 6% zu klein werden.

Gerade wegen dieses Umstandes hat Grüneisen[4] die Berechnung der Methode abgeändert, die Methode selbst aber, die recht bequem ist, im übrigen ebenso wie Schulze angewendet. Die Berechnung beruht auf der Annahme einer kleinen Verlängerung des Stabes infolge der Übergangsschicht. Seine Versuche erstreckten sich auf einen möglichst reinen Kupferstab, auf zwei andere Kupferstäbe mit verschiedenen Mengen Arsen, auf vier Eisenstäbe und auf eine Legierung von 46 Ni und 54 Cu. Die Beobachtungen ergaben zunächst die Temperaturleitungsfähigkeit a^2. Nach Bestimmung der Drähte ϱ und der spezifischen Wärme c ergab sich daraus λ. Die Resultate sind folgende:

Substanz	Zusammensetzung	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$ a^2 (18°)	λ (18°)
Kupfer I . . .	rein	1,144	0,934
Kupfer II . .	Spuren As	0,4199	0,340
Kupfer III . .	viel As	0,1225	0,0995
Fe I	99,8 Fe, 0,105 C, 0,015 Si, Cu, Mn, P, S	0,2034	0,171
Fe II	99,017 Fe, 0,57 C, 0,21 Si, Cu, Mn, P, S	0,1429	0,124
Fe III	98,765 Fe, 0,99 C, 0,06 Si	0,1429	0,123
Fe IV	98,165 Fe, 1,5 C, 0,05 Si	0,1362	0,119
NiCu	54 Cu, 46 Ni	0,0569	0,0484

Der reine Kupferstab I gab nach der Methode von H. Weber (Nr. 36) untersucht $a^2 = 0{,}960$ bei 23,6°, nach der Methode von Forbes-Lorenz untersucht (die aber nicht in vorteilhaftester Weise benutzt wurde) $a^2 = 0{,}9252$ bei 80°. Diese Zahlen weichen also sehr von den oben erhaltenen ab. Dagegen ergab sich nach der Methode von Diesselhorst-Jäger (unten Nr. 41) auch dieselbe Zahl für das Kupfer, nämlich $a^2 = 1{,}138$ (bei 18°).

In der Fortführung dieser Methode hat Giebe[5] als Wärmequelle die Strahlung eines elektrisch geheizten Platinblechs benutzt. Obwohl nun hier eigentlich von einer (scheinbaren) Verlängerung des Stabes infolge der Übergangsschicht nicht die Rede sein kann, ließen sich die Versuche, die sich auf die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen erstreckten, nur durch Einführung einer solchen Verlängerung gut darstellen. Es kam ein Stab aus reinem Wismut zur Verwendung, der bei den Temperaturen + 18°, − 79° und − 186° untersucht wurde. Die Resultate waren:

Temperatur	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	a^2
+ 18°	0,0192	0,0655
− 79	0,0252	0,0846
− 186	0,0558	0,1883

[1] F. A. Schulze, Wied. Ann. **63**. 23. 1897. — [2] S. E. Grüneisen, Drudes Ann. **3**. 43. 1900. — [3] R. Wagner, Diss. Zürich 1902; Beibl. **27**. 534. 1903. — [4] E. Grüneisen, Drudes Ann. **3**. 43. 1900. — [5] E. Giebe, Verh. phys. Ges. Berlin **5**. 60. 1903.

Digitized by Google

ε) Methode des variablen Wärmetransports.

41. J. H. GRAY[1] benutzte folgende Methode zur Untersuchung der Wärmeleitung von Metallen. Er nahm einen Draht aus dem zu untersuchenden Metall von 4—8 cm Länge und 2—4 mm Durchmesser und lötete diesen einerseits in den Boden eines kupfernen Heizgefäßes, andererseits an eine kupferne Kugel von 5,5 cm Durchmesser. Das Heizgefäß blieb durch siedendes Wasser auf konstanter Temperatur. Die allmählich fortschreitende Erwärmung der Kugel wurde durch ein eingelassenes Thermometer von Minute zu Minute bestimmt. Strahlungsverluste und sonstige Fehlerquellen wurden unschädlich gemacht. Es ergab sich so als mittlere Leitfähigkeit zwischen 10° und 97° für

Silber . . .	0,9628	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
Gold	0,7464	
Platin . . .	0,1861	
Kupfer . . .	0,96—0,32, je nach der Reinheit.	

Die Methode gibt mit anderen gut übereinstimmende Resultate, scheint also brauchbar zu sein.

c) Indirekte Methode der elektrischen Heizung.

42. JÄGER und DIESSELHORST[2] haben nach einer von F. KOHLRAUSCH angegebenen Methode (s. unten) das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ der Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität direkt an Stäben genau bestimmt. Da nun die Messung der elektrischen Leitfähigkeit für sich mit sehr großer Genauigkeit ausführbar ist, so hatten sie, indem sie diese Messungen anstellten, eine indirekte, aber sehr genaue Methode zur Messung der Wärmeleitung von Metallen. Die Messungen von $\lambda/\varkappa$ und $\varkappa$ erstrecken sich auf die Temperaturen 18° und 100° und für dieselben Temperaturen sind daher auch die Wärmeleitungsfähigkeiten λ ermittelt. Aus diesen beiden ist der Temperaturkoeffizient der Formel $[\lambda = \lambda_{18}\,[1 + \gamma(t - 18^0)]$ bestimmt. Die Zahlen für λ sind von den Verfassern in den Einheiten Watt/cm·Centigrad gegeben. In der folgenden Zusammenstellung sind diese Zahlen durch Multiplikation mit 0,239 (s. p. 441) auf die Einheit cal/cm·sec·grad reduziert. Da sich allmählich gezeigt hatte, daß die Reinheit der Metalle bezw. die Art der Beimengungen einen sehr großen Einfluß, wie auf das elektrische, so auch auf das Wärmeleitungsvermögen besitzt, so müssen bei exakten Untersuchungen und Angaben auch die chemischen Zusammensetzungen der benutzten Metalle angegeben werden. Das ist im folgenden geschehen.

Material	Zusammensetzung	Wärmeleitungskonstante λ		Temperaturkoeffizient γ ‰
		18°	100°	
Aluminium . .	99 Al, 0,5 Fe, 0,4 Cu	0,4803	0,4923	+ 0,29
Draht . . .		0,4756	0,4899	+ 0,4
Kupfer I . . .	Handelsware	0,8356	—	—
Kupfer II. . .	rein [Zn, Fe ∠ 0,05]	0,8795	0,8604	— 0,26
Draht . . .		0,8915	0,8771	— 0,2
Kupfer III . .	rein [0,05 Pb, Spuren Ni u. Fe]	0,9178	0,9082	— 0,12
Silber	999,8 fein	1,0062	0,9918	— 0,17
Gold I . . .	99,8 Au, 0,1 Fe, 0,1 Cu, Spur Ag	0,4278	0,4708	+ 1,24
Gold II . . .	rein	0,7003	0,7027	+ 0,03
Nickel	97,0 Ni, 1,4 Co, 0,4 Fe, 1,0 Mn, 0,1 Cu, 0,1 Si	0,1420	0,1384	— 0,31
Zink I . . .	98,6 Zn, 1,1 Pb, 0,03 Cd, 0,25 Cu, 0,03 Fe	0,2665	0,2648	— 0,08

[1] J. H. GRAY, Proc. Roy. Soc. London **56**. 205. 1894; Beibl. **19**. 55. 1893. — [2] W. JÄGER u. H. DIESSELHORST, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**. 269. 1900.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Material	Zusammensetzung	Wärmeleitungskonstante λ		Temperaturkoeffizient γ
		18°	100°	‰
Zink II . . .	rein	0,2653	0,2618	− 0,15
Draht . . .		0,2557	0,2581	+ 0,1
Kadmium . .	rein [Pb, Zn, Fe ∠ 0,05]	0,2216	0,2158	− 0,38
Draht . . .		0,2237	0,2211	− 0,1
Blei	rein [Cu, Bi, Fe, Ni ∠ 0,05]	0,0827	0,0815	− 0,16
Draht . . .		0,0820	0,0810	− 0,1
Zinn	rein [Pb ∠ 0,03]	0,1453	0,1358	− 0,8
Draht . . .		0,1549	0,1448	− 0,8
Platin I . . .	unrein	0,1238	—	—
Platin II . . .	rein	0,1663	0,1733	+ 0,53
Palladium . . .	rein	0,1683	0,1776	+ 0,68
Eisen I . . .	0,1 C + Metalle nicht bestimmt	0,1601	0,1515	− 0,65
Eisen II . . .	99,55 Fe, 0,1 C, 0,2 Si, 0,1 Mn (Pb, S, Cu)	0,1436	0,1420	− 0,14
Stahl	1,0 C, Metalle nicht bestimmt	0,1083	0,1075	− 0,09
Wismut . . .	rein [Pb, Fe ∠ 0,03]	0,0194	0,0161	− 1,97
Rotguß . . .	85,7 Cu, 7,15 Zn, 6,39 Sn, 0,58 Ni	0,1427	0,1697	+ 2,40
Konstantan . .	60 Cu, 40 Ni	0,0540	0,0640	+ 2,36
Manganin . . .	84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	0,0529	0,0631	+ 2,72

43. Für diese Metalle wurde auch die Dichtigkeit ϱ und für die meisten von ihnen auch die spezifische Wärme c bestimmt. Es konnte dadurch auch die Temperaturleitungsfähigkeit

$$a^2 = \frac{\lambda}{\varrho c}$$

für 18 und 100°, sowie ihr Temperaturkoeffizient ε bestimmt werden. Im folgenden sind diese Zahlen zusammengestellt und zwar, wo für ein Metall mehrere Proben vorlagen, nur für die reinste Probe.

Material	$a^2\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$		Temperaturkoeffizient ε
	bei 18°	bei 100°	‰
Aluminium . . .	0,8391	0,8219	− 0,1
Kupfer III . .	1,1344	1,0941	− 0,4
Silber	1,7468	1,6762	− 0,5
Gold II	1,1785	1,1815	+ 0,03
Nickel	0,1520	0,1365	− 1,22
Zink II	0,4066	0,3914	− 0,45
Kadmium . . .	0,4687	0,4456	− 0,6
Blei	0,2377	0,2302	− 0,35
Zinn	0,3926	0,3336	− 1,5
Platin II . . .	0,2440	0,2461	+ 0,1
Palladium . . .	0,2411	0,2428	+ 0,1
Eisen II . . .	0,1739	0,1537	− 1,4
Stahl	0,1214	0,1121	− 0,9
Wismut	0,0680	0,0546	− 2,3
Rotguß	0,1865	0,2171	+ 2,1
Konstantan . . .	0,0621	0,0710	+ 1,8
Manganin . . .	0,0634	0,0748	+ 2,3

44. Über die einzelnen Werte von λ ist wenig zu bemerken. Dagegen ist es interessant, daß die meisten Metalle kleine negative Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung haben, während Aluminium, Gold, Platin, Palladium und alle Legierungen erhebliche positive Werte derselben besitzen.

Digitized by Google

Die Temperaturkoeffizienten sind:

Kupfer, rein .	— 0,26 bis — 0,12 ‰	Blei	— 0,11 bis — 0,1 ‰
Silber . . .	— 0,17	Zinn	— 0,8
Nickel . . .	— 0,81	Eisen . . .	— 0,14 bis — 0,65
Zink	— 0,08 bis — 0,15	Stahl	— 0,09
Kadmium . .	— 0,38 bis — 0,11	Wismut . . .	— 1,97

Dagegen:

Aluminium .	+ 0,29 bis + 0,4 ‰	Rotguß	+ 2,40 ‰
Gold . . .	+ 1,24 bis + 0,03	Konstantan	+ 2,36
Platin . .	+ 0,53	Manganin	+ 2,72
Palladium .	+ 0,68		

Bei Gold ist es auffallend, wie sehr kleine Verunreinigung das Wärmeleitungsvermögen und den Temperaturkoeffizienten ändern.

Reines Gold hat $\lambda = 0{,}7003$ und $\gamma = + 0{,}03$; Gold I mit 99,8 Au hat bloß $\lambda = 0{,}4278$, dagegen $\gamma = + 1{,}24$.

45. Ob man die Wärmeleitung durch Versuche mit stationärem oder variablem Zustand ermittelt, sollte natürlich ohne Einfluß sein, wenn die FOURIERsche Theorie wirklich anwendbar ist. Aus einer Zusammenstellung der verschiedenen Beobachtungen durch HOLBORN und WIEN[1] ließen sich aber zuweilen erhebliche Unterschiede bei Bestimmungen nach den beiden Methoden erkennen. Es kann das nur daran liegen, daß die Voraussetzungen der Theorie bei dem Experiment nicht genügend erfüllt sind. Insbesondere ist die Annahme, die gewöhnlich gemacht wurde, daß eine mit Wasser längere Zeit bespritzte Endfläche die Temperatur dieses Wassers annehme, nicht zulässig (s. oben Nr. 16). Wenn man diese und noch andere Bedingungen richtig theoretisch in Ansatz bringt oder praktisch ausführt, so muß man bei Beobachtungen im stationären oder variablen Zustand denselben Wert von λ erhalten. SCHAUFELBERGER[2] hat das direkt an einem sehr reinen Kupferstab gezeigt, für den er nach der Methode der elektrischen Heizung von DIESSELHORST und JÄGER (s. oben Nr. 42) das Verhältnis der Wärmeleitung λ zur elektrischen Leitungsfähigkeit $\varkappa$ bestimmte — also im stationären Zustand — und für den er nach Unterbrechung des elektrischen Heizungsstromes die Veränderungen der Temperatur verfolgte, aus denen sich auch λ berechnen läßt. Beide Methoden gaben gut übereinstimmende Werte von λ, das bei der ersten Methode, da $\varkappa$ leicht zu bestimmen ist, sich aus $\lambda/\varkappa$ absolut berechnen läßt.

So fand er für reines Kupfer bei 18°

aus Versuchen im stationären Zustand . . . 0,9480 (C.G.S.)
aus Versuchen im variablen Zustand . . . 0,9382

B. Platten, Kugeln, Würfel.

α) Methoden zur absoluten Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit.

46. Den Durchgang der Wärme durch Platten benutzte zuerst PÉCLET zur Bestimmung von λ für Metalle, jedoch ohne große Genauigkeit. Für schlecht leitende Metalle wendete KRONAUER[3] diese Methode in der Form an, wie sie H. F. WEBER bei Flüssigkeiten benutzt hatte (s. u. Nr. 138) und fand folgende Werte

	λ	a^2	Temperatur	
Blei	0,0741	0,2205	2,6	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
Wismut	0,0106	0,037	2,8	
WOODs Metall . .	0,0304	0,0863	1,2	

[1] L. HOLBORN und W. WIEN, Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure **40**. 45. 1896. — [2] SCHAUFELBERGER, DRUDEs Ann. **7**. 509. 1902. — [3] H. KRONAUER, Vierteljahrsschr. d. naturw. Ges. zu Zürich **25**. 257. 1880.

Digitized by Google

Die Werte von λ sind nicht sehr abweichend von denen anderer Beobachter, wohl aber der Wert von a^2 für Wismut, in dem wohl Fehler stecken müssen.

47. E. HALL[1] hat bei weichem Stahl die Temperaturdifferenzen zweier entsprechender Stellen auf beiden Seiten einer Stahlplatte thermoelektrisch gemessen, indem diese beiden Stellen selbst als die Lötstellen des Thermoelements benutzt wurden. Durch Wasserspülung wurde die eine oder andere Seite der Platte auf bestimmte Temperatur gebracht. Es wurde gefunden

$$\begin{aligned} \text{bei } 27{,}2^0 \quad \lambda &= 0{,}1825 \\ 59{,}2^0 \quad \lambda &= 0{,}1800 \end{aligned} \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right),$$

woraus $\gamma = -0{,}0006$ sich ergibt.

Bei einer Fortsetzung dieser Messungen wurde von HALL und AYRES[2] Gußeisen auf dieselbe Weise untersucht.

Das Gußeisen hatte

3,4—3,6 C, 0,5—0,55 Mn, 0,053—0,058 P, 0,15—0,50 Cu, 0,106 S, 1,40 Si.

Es ergab sich

$$\lambda = 0{,}1490 \text{ bei } 30^0 \quad , \qquad \gamma = -0{,}0010 \text{ bei } 30^0 \quad .$$

Der Wert von λ ist viel größer, als der früher von HALL gefundene (s. oben Nr. 29) und auch größer als der anderer Beobachter.

48. Beobachtungen an einer Kupferkugel, die nach außen ausstrahlt und mit deren Mitte ein Thermoelement sich befindet, stellte DONALD M'FARLANE[3] an. Doch ist diese Methode besser für schlechte Leiter anwendbar.

49. Versuche mit Würfeln wurden von KIRCHHOFF und HANSEMANN[4] ausgeführt. Sie formten Würfel von 14 cm Seitenlänge aus Metallen und bohrten in dieselben von einer Fläche bis zur Mitte eine Anzahl Löcher, in welche sie Thermoelemente brachten. Die Vorderfläche des Würfels wurde durch eine Brause von einem bestimmten Moment an mit Wasser von bestimmter Temperatur bespritzt und der Verlauf der Temperatur an den durch die Endpunkte der Löcher gegebenen Stellen der Würfel beobachtet. Daraus ergab sich nach umständlichen Rechnungen die Temperaturleitungsfähigkeit a^2 mit ihrer Abhängigkeit von der Temperatur:

Puddelstahl I . . .	$a^2 = 0{,}1694 - 0{,}00034\,(\vartheta - 15)$	
Bessemerstahl	$a^2 = 0{,}1148 - 0{,}00019\,(\vartheta - 15)$	
Puddelstahl II . . .	$a^2 = 0{,}1637 - 0{,}00027\,(\vartheta - 15)$	$\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$
Blei	$a^2 = 0{,}2399 - 0{,}00064\,(\vartheta - 15)$	
Zinn	$a^2 = 0{,}3860 - 0{,}105\,(\vartheta - 15)$	
Zink	$a^2 = 0{,}4049 \pm 0{,}00$	
Kupfer (phosphorhaltig)	$a^2 = 0{,}5059 + 0{,}029\,(\vartheta - 15)$	

Übereinstimmend mit LORENZ finden sie bei Kupfer eine Zunahme von a^2 mit der Temperatur, bei den übrigen Stoffen Abnahme.

Mittels der gemessenen Werte der spezifischen Wärme und Dichtigkeit wurde aus a^2 noch λ berechnet für die Temperatur 15°. Es ergab sich in (cal/cm·sec·grad):

	Eisen I	Eisen II	Eisen III	Blei	Zinn	Zink	Kupfer
$\lambda_{15} =$	0,1418	0,0964	0,1375	0,0793	0,1446	0,2545	0,4152

Im wesentlichen zeigt sich also vorzügliche Übereinstimmung mit den Zahlen von LORENZ.

---

[1] E. H. HALL, Proc. Amer. Ac. 31. 271. 1896. — [2] E. H. HALL u. C. H. AYRES, ibid. 34. 283. 1899. — [3] DONALD M'FARLANE, Phil. Mag. (4) 43. 392. 1872. — [4] G. KIRCHHOFF u. G. HANSEMANN, WIED. Ann. 9. 1. 1880; 13. 401. 1888.

Digitized by Google

β) Wärmeleitung des Quecksilbers.

50. Die Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers wurde zuerst von ÅNGSTRÖM[1] nach seiner Methode der periodischen Erwärmung und Abkühlung bestimmt, indem er das Quecksilber in ein Glasrohr von 37,6 mm Durchmesser füllte. Er erhielt als Wert für λ bei 50^0 (umgerechnet in C.G.S.-Einheiten)

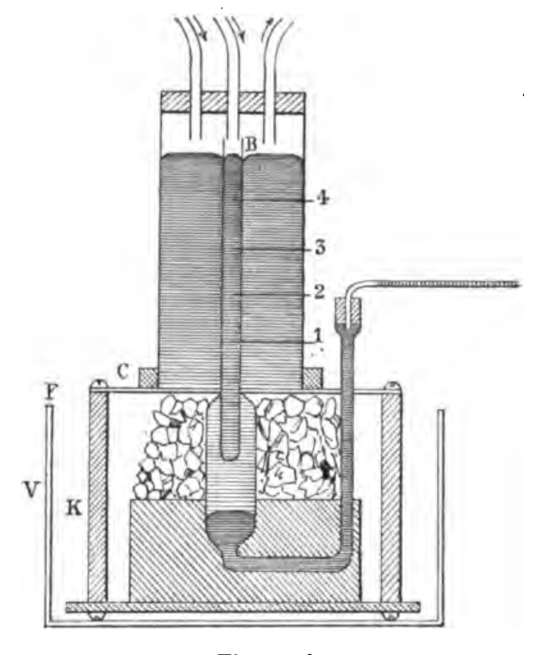
$$\lambda_{50} = 0{,}0177 \quad .$$

Da die elektrische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnimmt, so suchte HERWIG[2] die Frage zu entscheiden, ob dasselbe auch für die Wärmeleitungsfähigkeit gilt. Er fand jedoch, daß diese zwischen 40^0 und 160^0 absolut konstant bleibt. Indes ist nach späteren Überlegungen von ihm[3] dieses Resultat nicht sicher.

51. Die nächste Bestimmung rührt von H. F. WEBER[4] her, der seine in dem Abschnitt „Wärmeleitung der Flüssigkeiten" (s. unten Nr. 138) beschriebene Methode darauf anwendete. Er erhielt, wenn ϑ die Temperatur in Celsiusgraden ist:

$$\lambda = 0{,}01479 + 0{,}000083\,\vartheta \quad ,$$

woraus für 50^0 $\lambda = 0{,}01823$ statt 0,0177 folgen werden.



Figur 106.

52. Eine interessante Methode hat BERGET[5] angewendet, die durch Figur 106 charakterisiert ist. Er maß nämlich in dem mittleren Teile einer Quecksilbermasse an zwei Stellen, nachdem der stationäre Zustand eingetreten war, die Temperaturen und bestimmte zugleich die dabei durch jeden Querschnitt pro Zeiteinheit hindurchgehende Wärmemenge mittels des BUNSENschen Eiskalorimeters. Aus der Formel

$$Q = \frac{\lambda(\vartheta - \vartheta')F}{e} \quad ,$$

wo F der Querschnitt, e der Abstand der beiden Schichten ist, an denen die Temperaturen gemessen werden, ergab sich ohne weiteres λ.

Er fand so zwischen 0 und 100^0

$$\lambda = 0{,}02015 \quad ,$$

und für den Temperaturkoeffizienten ergab sich ein negativer Wert, nämlich

$$\gamma = -\,0{,}001267 \text{ zwischen } 0 \text{ und } 100^0$$
$$\gamma = -\,0{,}00045 \text{ zwischen } 0 \text{ und } 300^0$$

wie er dem WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz entspricht.

---

[1] K. ÅNGSTRÖM, POGG. Ann. **123.** 638. 1864. — [2] H. HERWIG, ibid. **151.** 191. 1874. — [3] H. HERWIG, WIED. Ann. **10.** 662. 1880. — [4] H. F. WEBER, ibid. **10.** 103. 1880. — [5] A. BERGET, Journ. de Phys. **7.** 2. 1888.

Digitized by Google

53. Dieselbe Methode, welche eigentlich die alte Mauermethode von FOURIER und PÉCLET ist, hat R. WEBER[1] in folgender Form angewendet. Die durchgehende Wärmemenge erzeugte er in der oberen Grenzfläche der Substanzen durch elektrische Heizung, von einem etwa vorhandenen Übergangswiderstand an der Grenzfläche machte er sich unabhängig, indem er die Temperaturdifferenz zwischen zwei inneren Schichten der durchströmten Platte maß. Er wendete seine Methode außer auf einige schlecht leitende Körper (s. unten Nr. 89) auch auf Quecksilber an und fand

$$\lambda = 0{,}0197 \text{ bei ca. } 25^0$$

mit einer kleinen Abnahme bei steigender Temperatur. Obwohl dieser Wert ziemlich nahe mit dem von BERGET erhaltenen übereinstimmt, weist der Verfasser doch mit Recht auf einige Fehlerquellen der BERGETschen Methode hin, die sich aber vielleicht gerade kompensieren.

γ) Methoden zur relativen Bestimmung von Wärmeleitungsfähigkeiten.

54. Eine hübsche Methode zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeiten von Metallen relativ gegen Quecksilber hat BERGET[2] angewendet. Wenn man dickere Platten von Metallen zur Realisierung der Mauermethode von FOURIER anwendet, so macht immer die seitliche Ausstrahlung Schwierigkeiten oder Fehler. Dies hat BERGET dadurch vermieden, daß er, wie es THOMSON beim Schutzringelektrometer tat, den eigentlichen Zylinder mit einem Schutzzylinder aus derselben Substanz umgab, oder mit anderen Worten, die Temperaturen nur im Kern eines weiten Zylinders bestimmte. Den Zylinder setzte er mit seiner Basis auf Eis, während er auf die obere Grundfläche einen Quecksilberzylinder brachte, dessen obere Fläche durch heißes Wasser erwärmt wurde. Durch Thermoelemente wurde der Temperaturverlauf im Quecksilber und in dem Zylinder bestimmt. Sind $d\vartheta/dz$ und $(d\vartheta/dz)_1$ die Werte des Temperaturgefälles an der Grenzfläche von Hg und der Substanz, so verhalten sich

$$\lambda : \lambda_1 = \left(\frac{d\vartheta}{dz}\right)_1 : \frac{d\vartheta}{dz} \quad .$$

Kennt man also λ für Quecksilber, so kennt man λ_1 für andere Substanzen. Für Hg hatte BERGET selbst den Wert für λ bestimmt (Nr. 52) und fand so in dieser Arbeit und in einer folgenden[3] für etwa Zimmertemperatur:

Metalle	λ
Kupfer	1,0405
Zink	0,303
Messing	0,2625
Eisen	0,1587
Zinn	0,1510
Blei	0,0810
Antimon . . .	0,042
Quecksilber . .	0,0201

$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$

55. Eine relative Methode zur Bestimmung von λ für Metalle hat auch JANNETAZ benutzt.[4] Sie beruht auf der SÉNARMONTschen Methode, welche in dem Abschnitt „Wärmeleitung der Kristalle" angeführt werden wird. Er bedeckte nämlich zwei Platten isotroper Körper von den Dicken e und e' mit einem leicht

[1] R. WEBER, DRUDES Ann. 11. 1047. 1903. — [2] A. BERGET, C. R. 106. 287. 1888. — [3] A. BERGET, Journ. de Phys. (2) 9. 135. 1890. — [4] P. JANNETAZ, C. R. 99. 1019. 1884.

Digitized by Google

schmelzbaren Körper und steckte einen heißen Stab hindurch. Sind x und x' die in gleichen Zeiten durch Abschmelzung erzeugten Kreisradien, so ist

$$\frac{\lambda e}{\lambda' e'} = \frac{x^2}{x'^2} \quad .$$

56. Relative Messungen von λ kann man auch nach der Isothermenmethode von VOIGT[1] anstellen. Man lötet dreieckige Platten aus zwei verschiedenen Metallen so zusammen, daß sie zusammen eine quadratische oder rechteckige Platte bilden und daß in der Diagonale dieser Platte die beiden verschiedenen Metalle zusammentreffen. Sendet man nun einen Wärmestrom durch die Platte, so findet an der Diagonale eine Brechung der Isothermen statt nach dem Gesetz

$$\lambda_1 \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right)_1 = \lambda_2 \left(\frac{\partial \vartheta_2}{\partial n}\right)_2 \quad .$$

Diese Isothermen macht man sichtbar, indem man die Platte mit Wachs oder besser mit Elaidinsäure bestreicht und dieses abschmelzen läßt.[2] Aus dem Winkel, den die Isothermen miteinander bilden, findet man das Verhältnis λ_1/λ_2. Diese Methode, die von SCHULZE[3] benutzt wurde, werden wir weiter unten (Nr. 97 und Nr. 129) noch näher besprechen.

C. Einfluß der Magnetisierung auf die Wärmeleitung des Eisens und Wismuts.

57. Die Frage, ob die Magnetisierung die Wärmeleitung des Eisens verändert, ist vielfach experimentell behandelt worden. MAGGI[4] glaubte aus seinen Versuchen nach der SÉNARMONTschen Methode (s. weiter unten) zu entnehmen, daß das Eisen, wenn magnetisiert, nach verschiedenen Richtungen verschiedene Wärmeleitung zeige. Dies Resultat wurde von HOLMGREN[5] als auf einem experimentellen Fehler beruhend nachgewiesen; er zeigte, daß die Magnetisierung keinen Einfluß habe. Dasselbe hatte vorher schon MATTEUCCI[6] ausgesprochen. Später bewiesen NACCARI und BELLATI[7] dasselbe mittels zweier Methoden noch einmal, nämlich zunächst nach der SÉNARMONTschen Methode, dann mittels Thermoelementen. TOMLINSON[8] dagegen, der nach der DESPRETZschen Methode arbeitete, fand wieder eine Änderung der Wärmeleitung von Eisen und Stahl durch Magnetisierung, was nachträglich wieder von TROWBRIDGE und PENROSE[9] bestritten wurde. Endlich führte im Jahre 1886 BATTELI[10] eine sorgfältige Untersuchung aus, aus welcher sich ergab, daß longitudinale Magnetisierung die Wärmeleitung wachsen läßt um 0,2 $^0/_0$, transversale sie abnehmen läßt um ca. 0,04 $^0/_0$, wenn das magnetische Feld etwa 1400 C.G.S.-Einheiten hat.

58. Dagegen ist für Wismut, welches bekanntlich den Halleffekt und den thermomagnetischen Effekt am stärksten gibt, eine Änderung des thermischen Leitungsvermögens nachgewiesen, wenn dasselbe in ein starkes magnetisches Feld gebracht wird. Bekanntlich nimmt die elektrische Leitungsfähigkeit des Wismuts im magnetischen Felde ab, und nach dem Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ

[1] W. VOIGT, WIED. Ann. **64.** 98. 1898. — [2] F. RICHARZ (Naturw. Rundschau **17.** 478. 1902) überzieht eine zusammengelötete Cu- und Pb-Platte mit einem Firnis, der Jodkupfer-Jodquecksilber enthielt. Indem er einen stationären Wärmestrom durchsendet, erscheint die Isotherme, an der der Farbenwechsel eintritt, stark geknickt. — [3] F. A. SCHULZE, DRUDES Ann. **9.** 555. 1900. — [4] J. A. MAGGI, Arch. des sciences phys. et nat. **14.** 132. 1850. — [5] F. HOLMGREN, Ofversigt of Forhandlingar Königl. Svetensb. Ak. 1862; POGG. Ann. **121.** 628. 1864. — [6] C. MATTEUCCI, Mondes **6.** 1864. — [7] A. NACCARI u. M. BELLATI, Nuovo Cimento (3) **1.** 72. 107. 1877. — [8] H. TOMLINSON, Proc. Roy. Soc. **27.** 109. 1878. — [9] J. TROWBRIDGE u. CH. B. PENROSE, Phil. Mag. (5) **16.** 377. 1883. — [10] A. BATTELLI, Atti R. Acc. di Torino **21.** 559. 1886.

Digitized by Google

war daher auch eine Abnahme des Wärmeleitungsvermögens zu erwarten. Eine solche haben zu gleicher Zeit Righi[1] und Leduc[2] konstatiert. Nernst[3], der diese Frage auch untersuchte, konnte eine Änderung nicht finden, aber A. v. Ettingshausen[4] fand bei reinem Wismut tatsächlich eine Änderung von λ, die jedoch kleiner war als die entsprechende Änderung des elektrischen Leitungsvermögens. Sie betrug nur 2—3 % in einem starken magnetischen Felde (ca. 9000 C.G.S.).

D. Vergleichung der Resultate in bezug auf die Wärmeleitung der Metalle.

59. Eine vergleichende Betrachtung der im Vorhergehenden angeführten Resultate zeigt eine ziemlich erhebliche Verschiedenheit derselben. Was aber zunächst auffällt, ist der außerordentliche Einfluß, den Verunreinigungen der Metalle auf den Wert von λ haben. Am deutlichsten zeigt sich dies beim Gold, beim Kupfer und beim Eisen.

Zwei Goldsorten, von denen die eine I. als rein zu bezeichnen war, während die zweite II. aus 99,8 % Gold und nur 0,2 % Verunreinigungen, darunter 0,1 % Fe bestand, hatten Werte von λ (Nr. 41)

$$\text{I. } \lambda = 0{,}7003 \quad , \qquad \text{II. } \lambda = 0{,}4278 \quad .$$

Die Verunreinigung von 0,2 % ließ also den Wert von λ um etwa 42 % sinken.

Kupfer, das mit quantitativ unmeßbaren Spuren von Arsen verunreinigt war, zeigte (Nr. 40) $\lambda = 0{,}340$, während reines Kupfer $\lambda = 0{,}934$ gab. Ebenso gab (Nr. 45) ein reines Kupfer $\lambda = 0{,}96$, ein verunreinigtes $\lambda = 0{,}32$. Gewöhnliches Handelskupfer, das ja jetzt auch schon sehr rein ist, zeigt (Nr. 41) $\lambda = 0{,}83$ gegen $\lambda = 0{,}91$ für reines Kupfer.

Eisen, mit wechselndem Kohlenstoffgehalt, gibt sehr verschiedene Werte von λ. Ein Wachsen des Eisengehalts von 0,1 % bis 1 % läßt das λ abnehmen von 0,17 bis 0,12 (Nr. 40).

Daraus ergibt sich, daß absolut genaue Werte von λ für die verschiedenen Metalle überhaupt nicht anzugeben sind, da auch die reinsten Metalle Spuren von fremden Stoffen enthalten und da eben selbst Spuren derselben schon einen sehr veränderten Wert von λ hervorrufen können.

Wenn man aber nun die verschiedenen Messungen an den reinsten Metallen vergleicht, so findet man auch noch ziemlich erhebliche Unterschiede, die dann zum Teile auf die angewandten Methoden oder auf die Ausführung derselben zu schieben sind. Man wird ein Urteil über die Güte der Methoden und ihrer Ausführung aus der Übereinstimmung erhalten, die Messungen an möglichst reinen Metallen bei verschiedenen Beobachtern zeigen.

Ein Vergleich dieser Resultate wird am besten aus den unten (Nr. 85) angegebenen Tabellen hervorgehen. Im allgemeinen stimmen die Resultate von Lorenz (Nr. 38), Kirchhoff und Hansemann (Nr. 49), Jäger und Diesselhorst (Nr. 42), auch Gray (Nr. 41) ziemlich gut überein, obwohl auch bei diesen für einige Metalle ziemlich erhebliche Differenzen zu konstatieren sind.

60. Was die Abhängigkeit der Wärmeleitungskonstante λ von der Temperatur betrifft, so haben die neueren Messungen gezeigt, daß diese — wenigstens in den bisher angewandten Intervallen — eine ziemlich geringe ist. Die reinen Metalle ändern ihren Wert von λ pro Grad höchstens um einige Zehntel pro Mille, und zwar ergeben die Versuche von Kirchhoff und Hansemann oder

[1] A. Righi, Atti Acc. Linc. (4) 3. 1. sem. 481. 1887. — [2] A. Leduc, Journ. de Phys. (2) 6. 373. 1887. — [3] W. Nernst, Wied. Ann. 31. 760. 1887. — [4] A. v. Ettingshausen, ibid. 33. 129. 1888.

Digitized by Google

LORENZ und von JÄGER und DIESSELHORST für die meisten reinen Metalle eine Abnahme von λ mit steigender Temperatur. Zwar findet LORENZ beim Kupfer eine Zunahme, aber sein Kupfer war, wie aus dem kleinen Werte von λ hervorgeht, vermutlich ziemlich unrein. Für Aluminium, Gold, Platin, Palladium geht dagegen aus den verschiedenen Untersuchungen eine kleine Zunahme von λ mit steigender Temperatur hervor.

Dagegen zeigen die Legierungen (mit Ausnahme der Eisenarten) durchwegs und übereinstimmend ein Wachsen von λ mit steigender Temperatur.

61. Es wäre natürlich von wissenschaftlicher und praktischer Bedeutung, wenn man für Legierungen den Wert von λ aus der bekannten Zusammensetzung nach der Mischungsregel berechnen könnte. Man hätte dann auch ein Mittel, den Einfluß kleiner Verunreinigungen auf den Wert von λ des reinen Metalls zu eliminieren. Aber die einfache Mischungsregel reicht dazu nicht aus.

Wenn λ_1 und λ_2 die Wärmeleitungsfähigkeit der Bestandteile p_1 und p_2 ihr Prozentgehalt in der Legierung ist, so genügt die Mischungsformel

$$\lambda = \frac{p_1 \lambda_1 + p_2 \lambda_2}{p_1 + p_2}$$

jedenfalls nicht den Beobachtungen. Aber auch die ähnlich gebildeten Formeln, bei denen man, statt die Werte von λ selbst zu mischen, vielmehr $1/\lambda$ oder $\log \lambda$ nach der Mischungsregel zusammensetzt:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\frac{p_1}{\lambda_1} + \frac{p_2}{\lambda_2}}{p_1 + p_2}, \qquad \log \lambda = \frac{p_1 \log \lambda_1 + p_2 \log \lambda_2}{p_1 + p_2},$$

auch diese genügen den Beobachtungen nicht. LEES[1] findet, daß in manchen Fällen die Formel

$$\lambda^n = \frac{p_1 \lambda_1^n + p_2 \lambda_2^n}{p_2 + p_2}$$

genügt, wo n eine Konstante für jede Art Legierung ist. Die Formel wurde auf Legierungen von Zinn und Wismut angewendet. Dieselbe Formel genügt auch bei Mischungen von Flüssigkeiten. Da man das n aber nicht von vornherein kennt, so hat diese Formel jedenfalls keine praktische Bedeutung.

E. Die Beziehung des Wärmeleitungsvermögens zur elektrischen Leitungsfähigkeit der Metalle.

α) Die Gesetze von WIEDEMANN-FRANZ und LORENZ.

62. Nachdem WIEDEMANN und FRANZ[2] das Gesetz von der Proportionalität des elektrischen und Wärmeleitungsvermögens zuerst ausgesprochen hatten, haben sie selbst und haben viele andere Beobachter, die sich mit Messungen der Wärmeleitungsfähigkeit befaßten, dieses Gesetz weiter untersucht. Dabei traten sofort die Fragen auf: 1. ist das Gesetz streng richtig oder angenähert richtig, 2. gilt es nur für die reinen (oder angeblich reinen) Metalle oder gilt es auch für Legierungen? Was die erste Frage betrifft, so würde, wenn das Gesetz streng richtig wäre, folgen, daß die Abhängigkeit der Wärmeleitungsfähigkeit von der Temperatur dieselbe sein müsse, wie die der elektrischen Leitfähigkeit, und da letztere pro Grad bei den meisten reinen Metallen um 3—4 pro Mille abnimmt,

---

[1] CH. H. LEES, Phil. Mag. **49**. 286. 1900. — [2] G. WIEDEMANN u. R. FRANZ, POGG. Ann. **89**. 497. 1853.

Digitized by Google

so müßte dasselbe auch für λ gelten. Wir wissen heute, daß λ viel weniger stark mit wachsender Temperatur abnimmt, eine strenge Richtigkeit kann also das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz der Konstanz des Verhältnisses von λ zur elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ nicht haben.

Die angenäherte Gültigkeit des Gesetzes aber wurde von den meisten Beobachtern zunächst wiederholt konstatiert und auch die Gültigkeit desselben für Legierungen wurde durch besondere Versuche bewiesen.

63. Wie schon oben (Nr. 23) erwähnt, untersuchte WIEDEMANN[1] in einer Arbeit, die durch Untersuchungen von CALVERT und JOHNSON[2] veranlaßt wurde, einige Legierungen von Kupfer und Zinn und erhielt auch hier Proportionalität von λ und $\varkappa$. (Die Zahlen sind auf Ag = 100 bezogen).

	Wärmeleitung λ	Elektrizitätsleitung $\varkappa$
8 Tle. Cu + 1 Tle. Zn	27,3	25,5
6,5 Tle. Cu + 1 Tle. Zn	29,9	30,9
4,7 Tle. Cu + 1 Tle. Zn	31,1	29,2
2,1 Tle. Cu + 1 Tle. Zn (Messing) .	25,8	25,4
3 Tle. Sn + 1 Tle. Bi	10,1	9,0
1 Tle. Sn + 1 Tle. Bi	5,6	4,3
1 Tle. Sn + 2 Tle. Bi	2,7	2,0

64. F. NEUMANN[3] fand bei seinen (Nr. 33) angeführten Versuchen das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeit λ zur elektrischen Leitungsfähigkeit $\varkappa$ für:

Eisen	Kupfer	Messing	Zink	Neusilber
18,6	17,6	19,8	17,1	19,9

Angenäherte Proportionalität findet also statt.

65. KIRCHHOFF und HANSEMANN[4] bestimmten ebenso bei ihren Versuchen (Nr. 49) das Verhältnis $\lambda/\varkappa$, indem sie an den benützten Würfeln $\varkappa$ direkt maßen. Es ergab sich (in willkürlichen Einheiten):

	Blei	Zinn	Zink	Kupfer	Eisen I	Eisen II	Eisen III
$\frac{\lambda}{\varkappa}$ =	1,74	1,64	1,72	1,73	2,08	2,37	2,09

Während die Metalle Blei, Zinn, Zink, Kupfer das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz recht gut bestätigten, erwies sich, daß das Eisen in allen drei Sorten recht erhebliche Abweichungen zeigt. Ob diese mit den magnetischen Eigenschaften des Eisens in Zusammenhang stehen, war eine Frage, die die Verfasser aufwarfen, aber unentschieden lassen mußten.

66. Um so interessanter war es, daß F. KOHLRAUSCH[5] gerade bei Stahlsorten die Frage nach der Proportionalität von elektrischem und Wärmeleitungsvermögen an einem interessanten Beispiel bejahend zu beantworten vermochte. Weicher Stahl hat nämlich ein viel besseres, 2—3fach so großes elektrisches Leitungsvermögen als harter Stahl, und KOHLRAUSCH stellte sich die Frage, ob auch das Wärmeleitungsvermögen in derselben Weise variiert. Zu dem Zweck untersuchte er (Nr. 24) nach der DESPRETZschen Methode zwei Stäbe aus weichem und glashartem Stahl. Es ergab sich

	Wärmeleitung λ
harter Stahl	0,062 $\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
weicher Stahl . . .	0,111

[1] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **108**. 393. 1859. — [2] H. TH. CALVERT u. K. R. JOHNSON, Phil. Trans. **148**. 349. 1858; **149**. 1859. — [3] F. NEUMANN, Ann. Chim. Phys. (3) **66**. 183. 1862. — [4] G. KIRCHHOFF u. G. HANSEMANN, WIED. Ann. **9**. 1. 1880; **13**. 401. 1888. — [5] F. KOHLRAUSCH, ibid. **33**. 678. 1888.

Digitized by Google

Das elektrische Leitungsvermögen war dabei (Hg = 1)

	$\varkappa$
harter Stahl	3,3
weicher Stahl . . .	5,5

so daß sich ergibt

	$\frac{\lambda}{\varkappa}$
harter Stahl	0,019
weicher Stahl . . .	0,020

also eine sehr gute Konstanz von $\lambda/\varkappa$.

67. LORENZ[1] hatte (Nr. 38) für seine Stäbe sowohl bei 0° als bei 100° das Wärmeleitungsvermögen gemessen, untersuchte auch das elektrische Leitungsvermögen $\varkappa$ seiner Stäbe bei beiden Temperaturen und fand für das Verhältnis $\lambda_0/\varkappa_0$ die Werte

	Cu	Mg	Al	Messing (*r*)	Cd	Messing (*g*)
$\frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$ =	1574	1537	1529	1562	1527	1617
	Fe	Sn	Pb	Neusilber	Sb	Bi
	1605	1635	1627	1858	2011	1900

Bis auf die drei letzten Metalle ist also $\lambda_0/\varkappa_0$ nahezu konstant — das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz.

Dasselbe Verhältnis aber ergab sich für 100°, folgendermaßen:

	Cu	Mg	Al	Messing (*r*)	Cd	Messing (*g*)
$\frac{\lambda_{100}}{\varkappa_{100}}$ =	2137	2144	2091	2123	2009	2309
	Fe	Sn	Pb	Neusilber	Sb	Bi
	2455	2181	2122	2443	2603	2606

Diese Zahlen zeigen, daß das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ mit steigender Temperatur wächst. Es ist $(\lambda/\varkappa)_{100}:(\lambda/\varkappa)_0$ für die verschiedenen Metalle

Cu	Mg	Al	Messing (*r*)	Cd	Messing (*g*)
1,358	1,398	1,367	1,360	1,315	1,428
Fe	Sn	Pb	Neusilber	Sb	Bi
1,530	1,334	1,304	1,314	1,294	1,372

Mit Ausnahme des Eisens zeigt dieses Verhältnis für alle Metalle und Legierungen Werte, die in der Nähe von 1,367 liegen und das besagt: das Verhältnis der Leitfähigkeiten $\lambda/\varkappa$ für Wärme und Elektrizität wächst proportional der absoluten Temperatur (Gesetz von LORENZ).

Dieses Verhalten hatte LORENZ aus theoretischen Anschauungen vorher vermutet.[2] Er nimmt an, daß der Spannungsverlust, den ein Strom beim Durchfließen eines Drahtes erfährt, nur durch elektrische Doppelschichten entsteht, die im Innern des Metalls an Diskontinuitätsflächen auftritt. Dieser Spannungsverlust muß dann nach der Thermodynamik, wenn der Spannungsunterschied an jeder Grenzfläche, wie bei den thermoelektrischen Vorgängen, der absoluten Temperatur proportional ist, selbst dieser absoluten Temperatur proportional, die elektrische Leitungsfähigkeit, die nur eine scheinbare ist, also umgekehrt proportional der

[1] L. LORENZ, WIED. Ann. **13**. 422. 1882. — [2] L. LORENZ, ibid. **13**. 422. 1882 und POGG. Ann. **147**. 429. 1872. Dieselben Betrachtungen haben später W. OSTWALD (Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 310. 1893) u. C. LIEBENOW (Der elektrische Widerstand der Metalle. Halle 1898) angestellt.

Digitized by Google

absoluten Temperatur sein. Die Wärmeleitung läßt sich dann auch so auffassen, daß sie nur auf lokalen elektrischen Strömen beruht. Diese Anschauung führt zu dem Satz, daß

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = T \cdot \text{const.}$$

ist.

68. Die Ausnahmsstellung, welche das Eisen sowohl gegenüber dem Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ, wie gegenüber dem Gesetz von LORENZ zeigte, forderte zu spezieller Untersuchung der dafür verantwortlichen Gründe auf, obwohl BERGET[1] und MITCHELL[2] besonders starke Abweichungen beim Eisen nicht gefunden hatten. Aber gegen ihre Versuche, namentlich gegen die des letzteren, lassen sich starke Einwände erheben.

Zunächst prüfte SCHULZE[3] für eine Reihe von verschiedenen Eisenstäben das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz. Er fand große Verschiedenheiten, konnte aber keine allgemeine Folgerung aus seinen Versuchen ziehen. Es zeigte sich nur, daß diese Unterschiede nicht mit der Hysteresis des Eisens zusammenhängen.

Einen allmählichen Übergang fand aber GRÜNEISEN.[4] Er untersuchte (oben Nr. 40) für Kupfer- und Eisenstäbe von verschiedener Reinheit das Verhältnis der Wärmeleitung λ zur elektrischen Leitung $\varkappa$, und fand

	$\frac{\lambda}{\varkappa}$ (18°)		$\frac{\lambda}{\varkappa}$ (18°)
Kupfer I	1630	Eisen I	1730
Kupfer II	1780	Eisen II	2030
Kupfer III . . .	1980	Eisen III . . .	2010
		Eisen IV . . .	2160
		Kupfer-Nickel . .	2430

Sowohl beim Kupfer, wie beim Eisen zeigt sich hier, daß das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ mit wachsender Größe der Verunreinigungen wächst. Das kommt daher, daß die Verunreinigungen auf die elektrische Leitfähigkeit stärker abmindernd wirken, wie auf die für Wärme. Eine besonders starke Ausnahme zeigt das Eisen hierbei nicht mehr.

Für Nichtmetalle gilt das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz übrigens nicht. Für Kohlen fand CELLIER[5] ein 15—20mal so großes Verhältnis von $\lambda/\varkappa$ wie es für Metalle gilt.

β) Die Methode der elektrischen Heizung zur Ermittelung des Verhältnisses der Leitfähigkeiten.

69. Statt einem Metallstab Wärme von außen zuzuführen, kann man ihn auch durch einen elektrischen Strom von innen erwärmen und nun den Verlauf der Temperaturen bei gegebenen Grenzverhältnissen im stationären oder variablen Zustand messen. Schon VERDET[6] hatte theoretisch den Fall behandelt, daß ein zylindrischer Stab, der die Wärmeleitungsfähigkeit λ und die elektrische Leitungsfähigkeit $\varkappa$ besitzt (die beide als unabhängig von der Temperatur angenommen werden), durch einen Strom von der Stärke J erwärmt wird und zugleich von seiner Mantelfläche durch äußere Wärmeleitung h nach außen Wärme abgibt.

[1] A. BERGET, Journ. de Phys. (2) 9. 135. 1890. — [2] A. C. MITCHELL, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33. 535. 1887. — [3] F. A. SCHULZE, WIED. Ann. 63. 23. 1897. — [4] E. GRÜNEISEN, DRUDES Ann. 3. 43. 1900. — [5] L. CELLIER, WIED. Ann. 61. 511. 1897. — [6] E. VERDET, Theorie mécantque de la chaleur p. 200. 1872.

Digitized by Google

Bezeichnet U den Umfang und Q den Querschnitt des Stabes, so ist an einer Stelle im Abstand x von dem einen Ende die Temperatur ϑ (von der Umgebungstemperatur aus gerechnet)

$$\vartheta = \frac{J^2}{h \varkappa U Q} + M e^{x\sqrt{\frac{hU}{\lambda Q}}} + N e^{-x\sqrt{\frac{hU}{\lambda Q}}} \quad ,$$

wo M und N Integrationskonstanten sind, die durch die Bedingungen an den Endquerschnitten bestimmt werden. Die experimentelle Bestimmung von λ auf diesem Wege fehlte aber bis 1898, obwohl HERWIG[1] für Quecksilber auch schon die elektrische Heizung benutzt hatte.

70. STRANEO[2] erweiterte die theoretische Betrachtung auf den Fall des variablen Zustandes, wobei er für die Enden des Drahtes dieselbe Temperatur einführt, wie die Umgebung sie hat. Wenn man die stationäre Temperatur in der Mitte des Drahtes und den variablen Verlauf der Temperatur in einem Punkte bestimmt, der um ein Drittel Stablänge vom Ende absteht, so kann man sowohl λ wie $\varkappa$ wie h bestimmen. In weiteren Arbeiten dehnte STRANEO[3] die theoretische Behandlung auf den Fall zweier zusammenstoßender Drähte aus, wobei er noch weiter den Peltiereffekt und den Thomsoneffekt berücksichtigte, wie auch schon VERDET in einer Erweiterung der obigen Formel auch den Thomsoneffekt mit eingeführt hatte. STRANEO[4] hat auch Messungen an zwei Eisenstäben und zwei Kupferstäben nach seiner Methode angestellt, die für $\varkappa$ die bekannten Werte ergaben, h als von der Temperatur abhängig erwiesen, für λ aber die Änderung mit der Temperatur nicht bestimmen ließen.

71. In anderer Weise hat ASCOLI[5] die elektrische Heizung benutzt. Er nimmt nämlich zwei verschieden lange Stücke desselben Drahtes, erwärmt sie durch denselben Strom und mißt ihre Längenzunahmen. Indem er noch dazu die Gleichung nimmt, welche die Grenztemperatur des unendlich langen Drahtes bei dem angewendeten Heizstrom bestimmt, hat er die Mittel, um durch sukzessive Annäherung sowohl die Wärmeleitungskonstante λ, wie die äußere Wärmeleitung h zu bestimmen. An zwei Kupferdrähten wurden nach dieser Methode Messungen angestellt.

Wieder in anderer Weise wendete DUNCAN[6] die elektrische Heizung an, indem er die Stromstärke so steigerte, daß die durch die Zunahme des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur besonders erzeugte JOULEsche Wärme gleich der durch äußere Wärmeleitung abgeführten war. Bei dieser „kritischen" Stromstärke wird dann die mittlere Temperatur des Drahtes aus dem Gesamtwiderstand gemessen. Der Verfasser hat auch Messungen an einem Kupferdraht ausgeführt.

72. In ausgedehntem Maße hat dann F. KOHLRAUSCH das Problem in Angriff genommen und durch ausführliche Messungen, die in der von ihm geleiteten Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt wurden, diese Methode zu einer der Hauptmethoden im Gebiet der Wärmeleitung von Metallen gemacht. Die Methode, die KOHLRAUSCH[7] vorschlug, besteht in folgendem. Ein Metallstab sei von einem konstanten elektrischen Strome durchflossen und zwei Flächen konstanten Potentials sollen auf konstanten Temperaturen erhalten werden. Da-

---

[1] H. HERWIG, POGG. Ann. **151.** 177. 1874. H. F. WEBER, Züricher Vierteljahrsschr. 1879, Heft 4, WIED. Ann. **11.** 345. 1880. — [2] P. STRANEO, Rend. Acc. dei Linc. (5) **7.** 1. Sem. 197 u. 310. 1898. — [3] P. STRANEO, ibid. (5) **7.** 1. Sem. 346. 1897; 2. Sem. 206. 1898. — [4] P. STRANEO, Rend. Acc. dei Linc. (5) **7.** 1. Sem. 310. 1898. — [5] M. ASCOLI, Nuov. Cim. (4) **7.** 249. 1898. — [6] G. R. DUNCAN, Appl. Science Society of the Hill University Toronto 1899/1901. — [7] F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. Instrumentenk. **18.** 139. 1898; Berl. Ber. **38.** 711. 1899; DRUDEs Ann. **1.** 145. 1900. Die Behandlung desselben Problems mit Berücksichtigung der Thomsonwärme gibt W. VOIGT, Nachr. Götting. Ges. d. Wiss. Math. phys. Klasse 1899. p. 228.

Digitized by Google

durch sei ein stationärer Temperaturzustand erzeugt, bei dem die in jedem Querschnitt erzeugte Stromwärme durch Leitung nach den Endflächen abfließen.

Die Mantelfläche sei für Elektrizität, wie auch zunächst für Wärme undurchdringlich. Dann gilt für die Temperatur ϑ und das Potential φ die Gleichung

$$\int \frac{\lambda}{\varkappa} d\vartheta + \frac{1}{2}\varphi^2 + A\varphi + B = 0 \quad ,$$

wo A und B Integrationskonstanten sind und die Integration über den ganzen Stab geht. An drei Punkten des Stabes wird φ und ϑ gemessen. Wenn Φ den Potentialunterschied der beiden Enden 1 und 3 bedeutet und Θ ihre Mitteltemperatur $\Theta = \vartheta_1 + \vartheta/2$, wenn ϑ_2 die Temperatur des Stabes an einem Punkte 2 in der Mitte zwischen den beiden Enden ist, so wird aus der obigen Formel die einfachere

$$\int_{\Theta}^{\vartheta_2} \frac{\lambda}{\varkappa} d\vartheta = \frac{1}{2}\Phi^2 \quad .$$

Wenn man dann $[\lambda/\varkappa]$ als Mittelwert von $\lambda/\varkappa$ in dem Temperaturintervall Θ bis ϑ_2 einführt und $\vartheta_2 - \Theta = U$ setzt, so wird

$$\left[\frac{\lambda}{\varkappa}\right] = \frac{\Phi^2}{2U} \quad .$$

Bei dieser Methode erhält man also direkt das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ aus der gemessenen Potentialdifferenz Φ der beiden Enden und den gemessenen Temperaturen ϑ_2 in der Mitte und ϑ_1, ϑ_3 an den Enden, da

$$U = \vartheta_2 - \frac{\vartheta_1 + \vartheta_3}{2}$$

ist.

Indes ist die äußere Wärmeleitung durch den Mantel dabei vernachlässigt. Man kann durch Benützung der oben angeführten VERDETschen Formel die Korrekturen berechnen, welche an den Werten Φ und U angebracht werden müssen, wenn äußere Wärmeleitung in geringem Betrage existiert. Diese Korrekturen sind ausführlich berechnet von JÄGER und DIESSELHORST.[1]

73. Von den eben genannten Verfassern wurden auch ausführliche und sorgfältige Messungen nach dieser Methode vorgenommen. Die Metallstäbe waren dabei zwischen zwei große Wasserbäder gebracht und ihre Mantelflächen wurden von einem Kupfermantel umgeben, wobei der Zwischenraum zwischen Mantel und Stab mit Watte ausgefüllt wurde. Zwischen Mitte und Ende des Stabes wurden Temperaturdifferenzen von 3—5° hervorgebracht, wozu Ströme bis zu 50 Ampère benutzt wurden. In den Stäben waren Bohrlöcher zur Aufnahme von Thermoelementen angebracht.

Nach Korrektion wegen der äußeren Wärmeleitung wurde aus den Messungen, welche sich auf die Temperaturen und Potentiale der beiden Endflächen und auf die Temperatur des mittelsten Querschnitts bezogen, direkt das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ der Wärmeleitungsfähigkeit zur elektrischen Leitungsfähigkeit bestimmt. Die Oberfläche der Stäbe war zum Teil poliert, zum Teil oxydiert, was bei den vorliegenden Versuchen deswegen ohne Einfluß war, weil bei der äußeren Wärmeleitung die Strahlung eliminiert war und nur die eigentliche Leitung durch die Watte in Betracht kam. Daher kann man aus dem gemessenen Werte der äußeren Wärmeleitung auch die innere Wärmeleitung der Watteverpackung ermitteln, welche

[1] W. JÄGER u. H. DIESSELHORST, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3. 282. 1900.

Digitized by Google

zwar nicht die Bedeutung einer physikalischen Konstanten, aber doch die Bedeutung einer für praktische Zwecke brauchbaren Größe hat. Es ergab sich die Wärmeleitung der Watte λ im Mittel

$$10^5 \lambda = 39 \text{ bei } 18^0 \quad , \qquad 10^5 \lambda = 46 \text{ bei } 100^0 \quad .$$

Dabei ist die Wärmeleitung ausgedrückt in Watt/cm · Celsiusgrad. Um sie in den gewöhnlich benützten Einheiten cal/cm · sec · Grad auszudrücken, müssen die Zahlen mit 0,289 multipliziert werden. Man erhält so

$$\begin{array}{l} 10^5 \lambda = \ \ 9{,}8 \text{ bei } \ 18^0 \\ 10^5 \lambda = 11{,}0 \text{ bei } 100^0 \end{array} \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}} \right) .$$

74. Die Metalle waren zum Teil chemisch rein, ihre Zusammensetzung ist angegeben. Das elektrische Leitungsvermögen ist als der reziproke Widerstand in Ohm eines Zentimeterwürfels eingeführt, also in $(\text{Ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$ ausgedrückt.

Das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ ergab sich bei 18° und 100° merklich verschieden, es sind in der folgenden Tabelle auch die Temperaturkoeffizienten δ dieses Verhältnisses bestimmt, so daß

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \left(\frac{\lambda}{\varkappa} \right)_{18} [1 + \delta(t - 18^0)]$$

ist.

Werte von $\lambda/\varkappa$.

Material	Zusammensetzung	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^9$ 18°	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^9$ 100°	Temperaturkoeffizient δ ‰
Aluminium	99 Al, 0,5 Fe, 0,4 Cu	636	848	4,37
Kupfer I	Handelsware	676	—	—
Kupfer II	rein	665	865	3,93
Kupfer III	rein (Pb, Ni, Fe)	671	874	3,95
Silber	999,8 fein	686	885	3,77
Gold I	99,8 Au, Fe, Cu, Ag	727	929	3,10
Gold II	rein	709	914	3,75
Nickel	97,0 Ni, 1,4 Co, 0,4 Fe, 1,0 Mn, 0,1 Cu, 0,1 Si	699	910	3,93
Zink I	98,6 Zn, 1,1 Pb, Cd, Cu, Fe	705	914	3,85
Zink II	rein	672	871	3,85
Kadmium	rein	706	909	3,78
Blei	rein	715	938	4,07
Zinn	rein	(735)	(929)	3,4
Platin I	unrein	775	—	—
Platin II	rein	753	1017	4,64
Palladium	rein	754	1021	4,69
Eisen I	0,1 C	802	1065	4,32
Eisen II	99,55 Fe, 0,1 C, Si, Mn, P, S, Cu	838	1118	4,40
Stahl	1,0 C	903	1152	3,58
Wismut	rein	964	1080	1,51
Rotguß	85,7 Cu, 7,15 Zn, 6,39 Sn, 0,58 Ni	757	959	3,46
Konstantan	60 Cu, 40 Ni	1106	1314	2,39
Manganin	84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	914	1110	2,77

75. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die reinen Metalle und Legierungen sich in einige Gruppen teilen.

I. Hauptgruppe enthält die Metalle Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Zinn.

Digitized by Google

Für diese Metalle gilt

1. das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz bis auf wenige Prozente,

2. das Gesetz von LORENZ, daß das Verhältnis der Leitvermögen der absoluten Temperatur proportional ist.

Denn das Verhältnis $\lambda/\varkappa \cdot 10^8$ ist für diese Substanzen bei 18^0

671, 686, 709, 699, 672, 706, 715, 735 ,

also im Mittel

$$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8 = 699$$

mit einer maximalen Abweichung von $\pm 5^0/_0$. Diese Abweichung ist übrigens nicht in Beobachtungsfehlern begründet, sondern wirklich vorhanden, so daß also gewisse kleine individuelle Abweichungen von dem WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz existieren.

Was das LORENZsche Gesetz betrifft, so ist nach diesem der Temperaturkoeffizient $3{,}67^0/_{00}$, während er für die obigen Metalle ist

3,95, 3,77, 3,75, 3,93, 3,85, 3,73, 4,07, 3,4 .

Im Mittel also $3{,}80^0/_{00}$. Selbst die größte Abweichung bei Blei liegt noch in den Beobachtungsfehlern.

II. Eine besondere Gruppe bildet das Eisen, für welches das Leitverhältnis einen sehr abweichenden Wert hat und das LORENZsche Gesetz nicht erfüllt ist.

Folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der auf Eisen bezüglichen Werte von $\lambda/\varkappa \cdot 10^8$ und des Temperaturkoeffizienten δ nach verschiedenen Beobachtern bei der Temperatur 18^0—100^0.

	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$		δ
	18^0	100^0	
KIRCHHOFF u. HANSEMANN I	835		
KIRCHHOFF u. HANSEMANN II	970		
KIRCHHOFF u. HANSEMANN III	840		
LORENZ	738	1028	5,30
KOHLRAUSCH, Stahl hart	750		
KOHLRAUSCH, Stahl ungehärtet	790		
BERGET	715		
STRANEO I	623	868	5,25
STRANEO II	636	889	5,30
HALL	788		
GRÜNEISEN, W. A. 14	725		
GRÜNEISEN, W. A. 2	850		
GRÜNEISEN, W. A. 3	843		
GRÜNEISEN, W. A. 4	905		
JÄGER u. DIESSELHORST I	802	1065	4,32
JÄGER u. DIESSELHORST II	838	1118	4,40
JÄGER u. DIESSELHORST, Stahl ungehärtet	903	1152	3,58

Es geht aus der Betrachtung dieser Zahlen, wie die Verfasser zeigen, hervor, daß geringe Beimengungen zum Eisen den Wert von $\lambda/\varkappa$ sehr erhöhen. Der Temperaturkoeffizient ist dagegen bei reinem Eisen am größten und sinkt mit zunehmenden Beimengungen.

III. Platin und Palladium haben ein größeres Leitverhältnis (753) und einen größeren Temperaturkoeffizienten (4,6) als die reinen Metalle der Gruppe I.

IV. Aluminium und Wismut verhalten sich gegensätzlich.

Digitized by Google

Aluminium hat ein kleines Leitverhältnis (686) und großen Temperaturkoeffizienten (4,87), Wismut ein großes Leitverhältnis (964) mit kleinem Temperaturkoeffizienten (1,51).

Übrigens weichen die Resultate von JÄGER und DIESSELHORST hierbei wesentlich von denen von LORENZ ab, der für diese beiden Metalle viel besseren Anschluß an das WIEDEMANN-FRANZsche und an das LORENZsche Gesetz fand.

Für Wismut fand auch GIEBE[1] das LORENZsche Gesetz bei tiefen Temperaturen nicht bestätigt. Es ergab sich $\lambda/\varkappa$

+ 18°	2280
− 79°	2110
− 186°	2280

also merklich konstant in diesem Temperaturintervall, was mit dem von DIESSELHORST und JÄGER gefundenen kleinen Temperaturkoeffizienten übereinstimmt.

γ) Das Verhalten der Legierungen zu den Gesetzen von WIEDEMANN-FRANZ und LORENZ.

76. Da die älteren Untersuchungen, aus denen die Gesetze von WIEDEMANN und FRANZ und LORENZ gezogen wurden, nicht mit absolut reinen Metallen (soweit solche überhaupt herzustellen sind), sondern an legierten Metallen angestellt wurden, so ergibt sich schon daraus, daß diese Gesetze, wenigstens angenähert, auch für die betreffenden Legierungen gelten.

Bei den Versuchen von LORENZ (oben Nr. 38) ordnete sich Messing ganz gut in die Reihe der Metalle ein, während allerdings Neusilber erhebliche Abweichungen zeigte.

Für reines Wismut und zwei Legierungen aus Zinn und Wismut (L I 9905 Bi 0,95 Sn; L III 93,86 Bi, 6,14 Sn) haben v. ETTINGSHAUSEN und NERNST[2] das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ bestimmt und fast gleich gefunden, nämlich

	Wismut	L I	L III
$\frac{\lambda}{\varkappa}$ =	3500	3200	3500 .

77. Einige Legierungen von Metallen sind von VAN AUBEL und PAILLOT[3] einer speziellen Untersuchung unterzogen worden. Sie verglichen die elektrische und die Wärmeleitungsfähigkeit der Legierungen jedesmal mit der des Kadmiums und fanden folgende Verhältnisse:

	Verhältnis der elektr. Leitfähigkeit zu der des Kadmiums		Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zu der des Kadmiums
	bei 0°	bei 15°	
Kadmium	1	1	1
Zinn	0,650	0,644	0,711
Aluminiumbronze	0,603	0,630	0,807
Konstantan	0,139	0,148	0,300
Eisen-Nickel	0,082	0,086	0,193

Sie schließen daraus, daß das Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ für diese Legierungen ganz ungültig sei.

---

[1] E. GIEBE, Verh. phys. Ges. Berl. **5.** 60. 1903. — [2] A. v. ETTINGSHAUSEN und W. NERNST, WIED. Ann. **33.** 487. 1888. — [3] E. VAN AUBEL u. R. PAILLOT, Journ. de Phys. (3) **4.** 522. 1895.

Digitized by Google

Zu demselben Schluß gelangen für einige Legierungen auch JÄGER und DIESSELHORST durch folgende Zusammenstellung:

Material	Zusammensetzung	Beobachter	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$ 18°	100°	δ ‰
Messing, rot	—	LORENZ	695	890	3,60
Messing, gelb	—	"	726	969	4,28
Neusilber	—	"	820	1022	3,14
Messing	—	BERGET	712 (15°)		
Kupfer	rein	GRÜNEISEN	682		
Kupfer	mit wenig As	"	746		
Kupfer	mit viel As	"	830		
Kupfer-Nickel	54 Cu, 46 Ni	"	1018		
Gold I	rein	JÄGER u. DIESSELHORST	709	964	3,75
Gold II	99,8 Au, 0,1 Fe, 0,1 Cu	"	727	929	3,60
Rotguß	85,7 Cu, 7,2 Zn, 6,4 Sn, 0,6 Ni	"	757	959	3,41
Konstantan	60 Cu, 40 Ni	"	1106	1314	2,39
Manganin	84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	"	914	1110	2,74

78. Da immerhin einige Legierungen dem Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ, und auch dem von LORENZ mit großer Annäherung folgen, so sind systematische Untersuchungen über diese Frage notwendig. Man kann solche nach verschiedenen Gesichtspunkten vornehmen.

Die Legierungen von Kupfer mit den Metalloiden Phosphor und Arsen bringen in der elektrischen Leitfähigkeit eine außerordentliche Verschlechterung hervor.[1] Es war eine gute Prüfung auf die Gültigkeit des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes, gerade diese Legierungen zu untersuchen. Diese Arbeit hat RIETZSCH[2] ausgeführt. Die Wärmeleitung wurde relativ sowohl nach der Methode von WIEDEMANN-FRANZ an Stäben, wie nach der Isothermenmethode von VOIGT an Platten untersucht, die elektrische Leitfähigkeit an denselben Stücken gemessen. Die Zahlen in der folgenden Tabelle sowohl für die Wärmeleitungsfähigkeit λ wie für die elektrische Leitungsfähigkeit $\varkappa$ sind für das reine Kupfer = 100 gesetzt. Es ergab sich:

Legierungen mit Phosphor.

Prozentgehalt an Phosphor	Wärmeleitung λ	Elektrische Leitung $\varkappa$	λ bestimmt an Platten od. Stäben
0	100	100	Platten u. Stäbe
0,30	49,8	54,5	Platte
0,34	25	36,7	Stab
0,76	24,4	29,1	Platte
0,87	16	20,6	Stab
1,19	17,3	21,3	Platte
1,56	13,3	17,9	"
1,73	10,9	16,9	"
1,79	14 (10,2)	13	Stab
2,08	9	—	"
2,35	7	10,1	"
3,15	6	8,8	Platte
5,25	4	5,6	Stab

[1] Siehe L. GRAETZ in diesem Handb. 4. 371. Nr. 31. — [2] A. RIETZSCH, DRUDES Ann. 3. 403. 1900.

Digitized by Google

Legierungen mit Arsen.

Prozentgehalt an Arsen	Wärmeleitung $\varkappa$	Elektrische Leitung λ	$\varkappa$ bestimmt an Platten od. Stäben
0	100	100	—
1,04	80	36,2	Stab
1,80	21,6	24,8	"
1,99	34,3	38,0	Platte
2,66	14,3	18,1	Stab
2,78	24,1	—	Platte
3,00	14,2	15,7	Stab
4,83	9,8	10,0	Platte
5,02	5,3	6,6	Stab

Wenn auch diese Zahlen untereinander nicht gut stimmen und daher auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, was wohl namentlich für die nach der Isothermenmethode bestimmten gilt, so geht doch aus allen das hervor, erstens daß im allgemeinen der Gang der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit derselbe ist, daß also im ganzen das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz gilt, zweitens aber, daß mit wachsendem Prozentgehalt an diesen Metalloiden λ rascher abnimmt, als $\varkappa$, so daß das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ für die Legierungen kleiner ist, als für das reine Metall. Dieses Verhalten von $\lambda/\varkappa$ ist hier gerade das entgegengesetzte, wie bei den Legierungen von Metallen untereinander.

79. Eine weitere Untersuchung über die Gültigkeit des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes hat SCHULZE[1] nach folgenden Gesichtspunkten unternommen. In bezug auf die elektrische Leitungsfähigkeit teilen sich die Legierungen aus verschiedenen Metallen derartig ein, daß man zwei Gruppen von Metallen bilden kann[2]:

I. Gruppe: Zink. Zinn, Blei, Kadmium.

II. Gruppe: Wismut, Antimon, Eisen, Aluminium, Gold, Kupfer, Silber, Platin, Palladium.

Bei den Legierungen aus Metallen der Gruppe I ist die elektrische Leitungsfähigkeit nach der Mischungsregel aus deren Bestandteilen zu berechnen, wenn man die relativen Volumina der Metalle einführt. Bei den Legierungen aus den Metallen der Gruppe II untereinander und mit denen der Gruppe I ist das nicht der Fall, vielmehr ist die Leitfähigkeit stets kleiner, als sie nach der Mischungsregel sein würde. Wenn nun das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz auch für die Legierungen gilt, so sollten auch für die Wärmeleitung die beiden Gruppen von Metallen sich ergeben. Aus diesem Grunde untersuchte der Autor Legierungen aus

Wismut–Blei, Wismut–Zinn, Zink–Zinn.

Zur Bestimmung der relativen Wärmeleitungsfähigkeit zweier Substanzen wendete er die VOIGTsche Isothermenmethode an, indem er Platten aus je zwei Legierungen (oder einer Legierung und der reinen Substanz) zusammenlötete. Zur Messung der relativen elektrischen Leitfähigkeit bestimmte er ebenso den Knick der Äquipotentiallinien eines durch die Doppelplatte geleiteten stationären Stromes. Die so erhaltenen relativen Werte der elektrischen und Wärmeleitungsfähigkeit wurden durch Zuhilfenahme der Zahlen von JÄGER und DIESSELHORST in absolute verwandelt. Das Verhältnis der $\lambda/\varkappa$ ergab sich:

1. Bei den Legierungen von Zink–Zinn, wenn die Volumenprozente Zink von 100—0 abnahmen, allmählich ansteigend von 1600—1750,

[1] F. A. SCHULZE, DRUDES Ann. 9. 555. 1902. — [2] Siehe L. GRAETZ in Handb. d. Phys. 4. 366. 1903.

Digitized by Google

2. bei den Legierungen von Wismut mit Blei oder Zink, wenn der Wismutgehalt von 100—0 % abnahm, von dem Anfangswert 2300 erst aufsteigend bis etwa 2600, dann abnehmend bis etwa 1750.

Die Zink–Zinnlegierungen befolgen also das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz, während bei den Legierungen mit Wismut Abweichungen von demselben vorhanden sind, die aber nicht viel größer sind, als die für Wismut selbst. Im großen und ganzen geht also bei den untersuchten Legierungen die Wärmeleitung der elektrischen Leitung parallel.

F. Über die äußere Wärmeleitung in ruhiger und bewegter Luft und in Flüssigkeiten.

80. Die erste Hypothese von FOURIER, daß die von einem Körper an die Luft abgegebene Wärmemenge pro Zeit- und Flächeneinheit gleich

$$h(\vartheta - \vartheta_0)$$

gesetzt werden könne, wäre an sich plausibel. Jedoch hängt die Größe h offenbar von der Beschaffenheit der Luft in der Nähe des strahlenden Körpers ab, ob sie ruhig oder bewegt, feucht oder trocken ist, ferner auch wesentlich davon, ob sie einen geringen Zwischenraum bis zum nächsten Körper ausfüllt, oder einen großen, endlich auch von der Temperatur. Auch scheint h unter sonst scheinbar gleichen Umständen verschieden zu sein, je nachdem der Körper durch die Oberfläche Wärme verliert, oder zugeführt bekommt.[1] Den Einfluß der Temperatur suchte LODGE[2] dadurch zu eliminieren, daß er das DULONG-PETITsche Ausstrahlungsgesetz (s. oben p. 368) annahm, ohne wesentlichen Erfolg. LEES[3] glaubte bei den Versuchen von FORBES und MITCHELL (s. oben) besser statt $h(\vartheta - \vartheta_0)$ anzunehmen $h(\vartheta - \vartheta_0)^n$, wo $n = 1{\cdot}26$ wäre. Andere Autoren[4] versuchten $h = h_0(1 + \alpha\vartheta)$ zu setzen. LORENZ[5] endlich gab, wie schon oben erwähnt, eine ganz andere Darstellung für diesen Wärmeverlust durch äußere Leitung, da der Ansatz $hu(1 + \beta u)$, wo $u = \vartheta - \vartheta_0$ nur von einem Werte u_0 bis etwa $^1/_4\, u_0$ sich brauchbar erwies. Die Aufgabe in ihrer vollen Allgemeinheit kommt offenbar darauf hinaus, die Strömungen, die in einer Luftschicht durch Temperaturdifferenzen entstehen, mathematisch zu verfolgen. In diesem Sinne hat OBERBECK[6] das Problem behandelt, ohne jedoch zu leicht brauchbaren Resultaten zu gelangen.

81. LORENZ behandelt die Aufgabe auf folgende Weise. Es sei eine Platte von der Höhe H und unendlich großer Breite vertikal aufgehängt. In der Luft entstehen dadurch Strömungen. Wenn die Platte konstante Temperatur hat und die Luft kälter ist und man die horizontalen Strömungen vernachlässigt, so ist der Druck p der Luft nur Funktion der vertikalen Erhebung z. Es sei w die vertikale Geschwindigkeit der Luft, η der Reibungskoeffizient, ϱ' die Dichtigkeit der Luft, $g = 981$. Dann ist die Bewegungsgleichung der Luft:

$$\varrho'\left(\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial z} w\right) = -\varrho' g - \frac{dp}{dz} + \eta\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right) .$$

Ferner sei T die absolute Temperatur der Luft in weiter Entfernung, $T + \vartheta$ die im Punkte x, z. Es sei c die spez. Wärme (bei konstantem Druck), λ die Wärmeleitung der Luft, dann ist:

---

[1] H. HECHT, WIED. Ann. **14.** 1026. 1904. — [2] O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) **7.** 198; **8.** 510. 1879. — [3] CH. LEES, Phil. Mag. (5) **28.** 429. 1889. — [4] H. F. WEBER, WIED. Ann. **10.** 103. 1880. O. CHWOLSON, Mém. de l'Ac. de St. Petersb. (7) **37.** Nr. 12. 1890. — [5] L. LORENZ, WIED. Ann. **13.** 582. 1881. — [6] A. OBERBECK, ibid. **7.** 271. 1876; s. auch J. BOUSSINESQ, C. R. **132.** 1382; **133.** 257. 1901.

Digitized by Google

$$\varrho' c \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} w\right) = \lambda \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) \quad .$$

In sehr großer Entfernung von der Platte möge die Dichtigkeit der Luft ϱ sein, so ist:

$$\varrho T = \varrho'(T + \vartheta) \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dz} + \varrho g = 0 \quad ,$$

also ist:

$$\frac{dp}{dz} + \varrho' g = (\varrho' - \varrho) g = - \frac{\vartheta}{T + \vartheta} \varrho g \quad .$$

Bei stationärem Zustand ist also:

$$\frac{\partial w}{\partial z} w = g \frac{\vartheta}{T} + \frac{\eta}{\varrho} \frac{T + \vartheta}{T} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} w = \frac{\lambda}{\varrho c} \frac{T + \vartheta}{T} \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) \quad .$$

Diese Gleichungen lassen sich in folgende vereinfachen:

$$o = g \frac{\vartheta}{T} + \frac{\eta}{\varrho} \frac{d^2 w}{d x^2} \quad , \qquad \vartheta w = \frac{\lambda}{\varrho c} \frac{d^2 \vartheta}{d x^2}$$

mit den Grenzbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} \vartheta &= \vartheta_0 \\ w &= 0 \end{aligned}\right\} \text{für } x = 0 \quad , \qquad \left.\begin{aligned} \vartheta &= 0 \\ w &= 0 \end{aligned}\right\} \text{für } x + \infty \quad .$$

Ist L die Wärmemenge, welche von jedem cm^2 der Platte pro Sekunde an die Luft abgegeben wird, so ergibt sich:

$$L = N \sqrt[4]{\frac{c g \lambda^3}{\eta H T}} \sqrt{\varrho} \cdot \vartheta_0^{5/4} \quad , \qquad N = - \left[\frac{\partial \vartheta'}{\partial x'}\right]_{x' = 0} \quad .$$

Setzt man die Zahlenwerte für $N, c, g, \lambda, \eta, T$ ein, so wird:

$$L = 0{\cdot}000096\, H^{-1/4} \vartheta_0^{5/4} \quad .$$

Die Erkaltung eines Körpers, der nach dem STEFANschen Gesetz strahlt und zugleich an die Luft Wärme abgibt, geschieht daher nach folgender Differentialgleichung:

$$- \frac{dT}{dt} = \frac{q \sigma}{m c} (T^4 - T_0^4) + \frac{q \mu}{m c} (T - T_0)^{5/4} \quad ,$$

worin T und T_0 die absoluten Temperaturen des Körpers und der Umgebung, m die Masse, c die spezifische Wärme, q die Oberfläche, σ und μ Konstanten sind. Ist $T - T_0 = \vartheta$ klein, so wird daraus:

$$- \frac{d\vartheta}{dt} = h \vartheta (1 + \eta \vartheta^{1/4}) \quad .$$

Daraus folgt:

$$t = \frac{4}{h} \log \frac{\vartheta^{-1/4} + \eta}{\vartheta_0^{-1/4} + \eta} \quad .$$

Diese Formel hat LORENZ durch eine Reihe von Versuchen geprüft und bestätigt gefunden. Ebenso hat TERESCHIN[1] dieselbe brauchbar gefunden.

[1] C. TERESCHIN, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. 1892.

Digitized by Google

Dagegen findet R. WAGNER[1] durch eigens dafür angestellte Versuche den Ansatz

$$-\frac{d\vartheta}{dt} = h\vartheta(1 + \eta\vartheta^{1/4})$$

nicht geeignet. Die Exponentialgleichung wäre unzulässig, der Exponent erweist sich nicht als konstant.

82. Versuche über die äußere Wärmeleitung an Drähten, die durch elektrische Ströme erwärmt waren, wurden bei horizontaler Lagerung der Drähte von CARDANI[2] und bei vertikaler Lagerung derselben von SALA[3] angestellt. Letzterer fand h als eine von der Temperatur unabhängige, aber vom Durchmesser und Beschaffenheit des Drahtes abhängige Konstante, während h bei horizontalen Drähten wohl von der Temperatur, aber nicht von der Beschaffenheit des Drahtes abhängig ist.[4]

83. Über die Abkühlung von dünnen elektrisch geheizten Drähten durch einen vorübergeführten Luftstrom hat OBERBECK[5] einige Versuche und einige theoretische Überlegungen veröffentlicht. Er findet, daß ein kalter Luftstrom, der an einem warmen Draht vorbeiströmt, so viel Wärme mitnimmt, daß dieselbe imstande ist, eine Luftschicht von der Dicke $b/2$ auf die Temperatur des Drahtes zu erwärmen. Diese Dicke beträgt etwa 0,002 cm.

Versuche über die Abkühlung einer erwärmten Kugel, die in einen Luftstrom konstanter, aber variierter Geschwindigkeit gebracht wird, hat MITCHELL[6] angestellt. Er findet die Abkühlung (in Graden pro Minute) dem Temperaturüberschuß proportional und zwar gilt das für um so größere Temperaturüberschüsse, je größer die Geschwindigkeit des Luftstromes ist. Nach den theoretischen Untersuchungen von BOUSSINESQ[7] ist die Abkühlungsgeschwindigkeit einer Kugel, die in einem Luftstrome von der Geschwindigkeit u sich befindet, der t^0 kälter ist als die Kugel, proportional mit $t\sqrt{u}$. Diese Abhängigkeit ist von COMPAN[8] geprüft und bestätigt worden.

84. Mit der Frage der äußeren Wärmeleitung unter verschiedenen Umständen hängt auch die praktisch wichtige über den Durchgang der Wärme durch Heizflächen zusammen.

Durch die Wärmeleitungsfähigkeit eines Materials ist im allgemeinen noch nicht der Wärmeübergang durch eine Wand des Materials gegeben, sondern es kommt noch darauf an, wie die Wärme von der einen Seite der Wand weggeschafft, zu der anderen hingeschafft wird. Für wissenschaftliche Zwecke wird zur Konstanterhaltung der Temperatur einer solchen Fläche gewöhnlich eine siedende Flüssigkeit oder ein schmelzender Körper gewählt. Das reicht aber im allgemeinen nicht aus, um sicher zu sein, daß die Grenzfläche ebenfalls die Temperatur der siedenden Flüssigkeit hat, sondern es kann sich eine Übergangsschicht von anderer Temperatur bilden, wenn nicht durch Rührung der Flüssigkeit dafür gesorgt wird, daß immer neue Flüssigkeitsmengen an die Grenzfläche herangeführt werden. Im technischen Betrieb ist eine solche sorgfältige Konstanterhaltung der Temperaturen gewöhnlich nicht ausgeführt und man muß dabei immer eine Übergangsschicht annehmen. Messende Versuche darüber haben HOLBORN und DITTENBERGER[9] in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an-

[1] R. WAGNER, Diss. Zürich 1902; Beibl. **27.** 534. 1903. — [2] P. CARDANI, Beibl. **15.** 195. 1891; **17.** 553. 1893. — [3] M. SALA, Nuov. Cim. (4) **4.** 81. 1896. — [4] Siehe auch die Arbeiten über die Wärmeabgabe elektrisch geheizter Drähte unter Wasser von E. ROGOWSKI, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges., Phys. Teil, **34.** 427. 1902; **35.** 105. 175. 1903; Beibl. **27.** 934. 1903; C. R. **136.** 1391. 1903; **137.** 1244. 1903. — [5] A. OBERBECK, WIED. Ann. **56.** 397. 1895. — [6] A. CRICHTON MITCHELL, Edinb. Trans. **40.** 39. 1900. — [7] J. BOUSSINESQ, Beibl. **26.** 476. 1055. — [8] P. COMPAN, Ann. Chim. Phys. (7) **26.** 488. 1902. — [9] L. HOLBORN u. W. DITTENBERGER, Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. **44.** 4. 1901.

Digitized by Google

gestellt. Durch einen Rotgußzylinder wurde Wärme von einem äußeren auf Temperaturen bis 155° gehaltenen Bade hindurchgeschickt. Im Zylinder befand sich Wasser, welches ohne Rührung sieden konnte. Es wurde direkt mit Thermoelementen die Temperaturdifferenz zwischen der inneren Wand und dem siedenden Wasser gemessen. Diese erwies sich von der ganzen hindurchgehenden Wärmemenge Q abhängig. Man kann aus den Versuchen berechnen, wie groß die Dicke x einer Rotgußschichte (Wärmeleitung = 0,145) wäre, welche denselben Widerstand gegen die Wärmeleitung böte, wie die Übergangsschicht. Es ergibt sich in Zentimetern

$$x = 0{,}622 + \frac{0{,}132}{Q} \quad .$$

Für einen Eisenzylinder ($\lambda = 0{,}145$) würde sich ergeben

$$x = 0{,}834 + \frac{0{,}113}{Q} \quad .$$

Diese Formeln haben natürlich nur für Wärmemengen in dem bestimmten Bereich Gültigkeit.[1]

G. Tabellen über die Wärmeleitungsfähigkeit und Temperaturleitungsfähigkeit der Metalle.

85. In der folgenden Tabelle sind die absoluten Werte von λ und von a^2 aus den verschiedenen Messungen zusammengestellt. Beide Größen sind im C.G.S.-System angegeben, d. h. λ in cal/cm · sec · grad und a^2 in cm^2/sec. Außerdem ist der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung γ, in der Formel

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \gamma t) \quad ,$$

auch manchmal der wenig davon abweichende Wert

$$\lambda_t = \lambda_{t_0}(1 + \gamma [t - t_0])$$

anzugeben und ebenso der Temperaturkoeffizient δ der Temperaturleitungsfähigkeit, in der Formel

$$a_t^2 = a_0^2 (1 + \delta t) \quad .$$

Da die Wärmeleitung der Metalle sehr durch Beimengungen zu den Metallen beeinflußt wird, so sind diese, wo sie bestimmt waren, mit angeführt, sonst ist in der zweiten Spalte nur eine kurze Charakterisierung derselben angeführt. Wo keine Angabe über die Reinheit vorliegt, ist die zweite Spalte nicht ausgefüllt. Die Nummern bei den Beobachtern beziehen sich auf die Nummern dieses Aufsatzes. J u. D bedeutet Jäger und Diesselhorst, K u. H Kirchhoff und Hansemann.

Die zuverlässigsten Beobachtungen sind durch fetten Druck ausgezeichnet.

Substanz	Beschaffenheit	Temperatur	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm.sec.grad}}\right)$	γ	$a^2 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$	δ	Beobachter
Aluminium .		ca. 18°	0,6188	—	—	—	Mitchell 28
		0	**0,3445**	+ 0,000184	—	—	Lorenz 38
		100	**0,3619**		—	—	
	0,5 Fe, 0,4 Cu	18	**0,4803**	+ 0,00029	0,8391	− 0,0001	J u. D 42
		100	**0,4923**		0,8219		

[1] Weitere Versuche in derselben Art s. L. Austin, Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. **46**. 5 Seiten. 1902.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Substanz	Beschaffenheit	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm.sec.grad}}\right)$	γ	$a^2\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$	δ	Beobachter
Antimon . .		0°	0,0442	− 0,000046	—	—	LORENZ 38
		100	0,0396	—	—	—	
		18	0,042	—	—	—	BERGET 54
Blei		0	0,07859	—	—	—	MITCHELL 27
		100	0,08760		—	—	
		0	0,0836	− 0,000072	—	—	LORENZ 38
		100	0,0764		—	—	
	rein	18	0,0827	− 0,00016	0,2377	− 0,00035	J u. D 42
		100	0,0815		0,2302		
		2,6	0,0741	—	0,2205	—	KRONAUER 46
		15	0,0793	—	0,2399	− 0,00064	K u. H 49
		18	0,0810	—	—	—	BERGET 54
Cadmium . .		0	0,2200	− 0,000155	—	—	LORENZ 38
		100	0,2045		—	—	
	rein	18	0,2216	− 0,00038	0,4687	− 0,0006	J u. D 42
		100	0,2158		0,4456	—	
Eisen . . .	Schmiedeeisen	0	0,207	− 0,00006838	—	—	FORBES 26
		100	0,156	$[0{,}_8 1766\, t^2]$	—	—	
		200	0,1357		—	—	
		275	0,1240		—	—	
	—	0	0,1509		—	—	MITCHELL 27
		100	0,1771		—	—	
		200	0,1830		—	—	
		300	0,2396		—	—	
Gußeisen . .	—	ca. 100	0,098 bis 0,116	—	—	—	HALL 29
Geschützeisen .	3,64% C, 1,33% Si	115	0,105	—	—	—	HALL 29
Eisen . . .	—	0	0,172	− 0,0011	—	—	STEWART 30
	—	ca. 50	0,1638	—	—	—	F. NEUMANN 33
	—	0	0,1842	− 0,000517	0,2409	− 0,002874	ÅNGSTRÖM 35
	—	39,23	0,1485	—	—	—	H. WEBER 36
		0	0,1665	− 0,000038	—	—	LORENZ 38
		100	0,1627	—	—	—	
Eisen I . .	0,105 C + Beimengungen	18	0,171	—	0,2034	—	GRÜNEISEN 40
Eisen II . .	0,57 C + Beimengungen	18	0,124	—	0,1429	—	
Eisen III . .	0,99 C + Beimengungen	18	0,123	—	0,1429	—	
Eisen IV . .	1,5 C + Beimengungen	18	0,119	—	0,1362	—	
Eisen I . .	0,1 C unrein	18	0,1601	− 0,00065		—	J u. D 42
	—	100	0,1515	—		—	
Eisen II . .	0,1 C, 0,2 Si, 0,1 M	18	0,1436	− 0,00014	0,1739	− 0,0014	
	—	100	0,1426	—	0,1537		
Gußeisen . .	3,4—3,6 C, 0,5 M 0,053 F, 0,15 Cu 0,106 S, 1,40 Si	30	0,1490	− 0,0010	—	—	HALL und AYRES 47
Eisen . . .		18	0,1587	—	—	—	BERGET 54
Gold I . .	99,8 An, 0,1 Fe	18	0,4278	+ 0,00124	—	—	J u. D 42
		100	0,4708		—	—	
Gold II . .	rein	18	0,7003	+ 0,00003	1,1785	+ 0,00003	
		100	0,7027		1,1815		
Gold . . .	—	ca. 50	0,7464	—	—	—	GRAY 41

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Substanz	Beschaffenheit	Temperatur	$\lambda\left(\frac{cal}{cm.sec.grad}\right)$	γ	$a^2\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$	δ	Beobachter
Kupfer . . .	sehr rein	0°	0,9396	—	—	—	Mitchell 27
		100	1,0043	—	—	—	
		200	1,0485	—	—	—	
		300	1,0928	—	—	—	
	sehr unrein	0	0,6296	—	—	—	Mitchell 27
		100	0,7031	—	—	—	
		200	0,7631	—	—	—	
		300	0,8247	—	—	—	
	—	0	1,10	−0,00053	—	—	Stewart 30
	—	−13	0,994	—	—	—	Quick, Child, Lanphear 31
		+82	0,963	—	—	—	
		100	0,915	—	—	—	
		144	1,006	—	—	—	
		167	1,024	—	—	—	
	—	ca. 50	1,1080	—	—	—	F. Neumann 33
	eisenhaltig	0	0,9394	−0,001065	1,163	−0,001519	Ångström 35
	schwedisch, rein	0	0,954	−0,00064	—	—	Hägström 37
	englisch 0,15 % P	0	0,392	+0,000343			
		0	0,7198	+0,000028	—	—	Lorenz 38
		100	0,7226		—		
	unrein	—	0,6108	—	—	—	Schulze 39
Kupfer I .	rein	18	0,934	—	1,144	—	Grüneisen 40
Kupfer II .	Spuren As	—	0,340	—	0,4199	—	
Kupfer III .	viel As	—	0,0995	—	0,1225	—	
Kupfer I .	Handelsware	18	0,8365	—	—	—	J u. D 42
Kupfer II .	rein	18	0,8795	−0,00026	—	—	
		100	0,8604		—	—	
Kupfer III .	rein	18	0,9178	−0,00012	1,1344	−0,0004	
		100	0,9082		1,0941		
Kupfer . . .	rein	18	0,9480 bis 0,9882	—	—	—	Schaufelberger 44
	sehr rein	ca. 50	0,96	—	—	—	Gray 41
	sehr unrein	ca. 50	0,32	—	—	—	
	phosphorhaltig	15	0,4152	—	0,5059	+0,029	K u. H 49
Kupfer . . .	—	18	1,0405	—	—	—	Berget 54
Magnesium .	?	0	0,3760	±0,0	—	—	Lorenz 38
		100	0,3760		—	—	
Nickel . . .	85,44 % Ni, 7,56 % Fe	116	0,106	—	—	—	Hall 29
		0 bis 100	0,132	—	—	—	Baillie 32
	97 Ni, 1,4 Co, 0,4 Fe, 1,0 Mn, 0,1 Cu, 0,1 Si	18	0,1420	−0,00031	0,1520	−0,00122	J u. D 42
		100	0,1384		0,1365		
Palladium . .	rein	18	0,1683	+0,00056	0,2411	+0,0001	J u. D 42
		100	0,1776		0,2428		
Platin I . .	unrein	18	0,1233	—	—	—	J u. D 42
Platin II . .	rein	18	0,1663	+0,00053	0,2440	+0,0001	
		100	0,1733		0,2461		
Platin . . .	?	ca. 50	0,1861	—	—	—	Gray 41
Quecksilber .		50	0,0177	—	—	—	Ångström 35
		0	0,01479	+0,000083	—	—	H. F. Weber 51
		50	0,01823		—	—	

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Substanz	Beschaffenheit	Temperatur	$\lambda\left(\frac{cal}{cm.sec.grad}\right)$	γ	$a^2\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$	δ	Beobachter
Quecksilber		0°	0,02015	−0,001267	—	—	BERGET 52
		25	0,0197	—	—	—	R. WEBER 53
Silber	999,8 fein	18	1,0062	−0,00017	1,7468	−0,0005	J u. D 42
		100	0,9918		1,6762		
	?	ca. 50	0,9626	—	—	—	GRAY 41
Stahl	weich	ca. 18	0,111	—	—	—	F. KOHLRAUSCH 24
	hart		0,062	—	—	—	
Manganstahl		0	0,03280	—	—	—	MITCHELL 28
		100	0,04632	—	—	—	
		200	0,06240	—	—	—	
Stahl	1,0 C + Metalle	18	0,1088	−0,00009	0,1214	−0,0009	J u. D 42
		100	0,1075		0,1121		
	weich	27,2	0,1325	−0,0006	—	—	HALL 47
		59,2	0,1300		—	—	
Puddelstahl I		15	0,1418	—	0,1694	−0,00034	K u. H 49
Puddelstahl II		15	0,1375	—	0,1637	−0,00027	
Bessemerstahl		15	0,0964	—	0,1148	−0,00019	
Wismut	rein	ca. 18	0,017	—	—	—	ETTINGSHAUSEN u. NERNST 24
		0	0,0177	−0,000013	—	—	LORENZ 38
		100	0,0174	—	—	—	
	rein	18	0,0194	−0,00197	0,0680	−0,0023	J u. D 42
		100	0,0161		0,0546		
	?	2,8	0,0106	—	0,037	—	KRONAUER 46
	rein	+18	0,0192	—	0,0655	—	GIEBE 40
		−79	0,0252	—	0,0846	—	
		−186	0,0558	—	0,1883	—	
Zink		ca. 50	0,3071	—	—	—	F. NEUMANN 33
Zink I	98,6 Zn, 1,1 Pb, 0,03 Cd, 0,25 Cu, 0,08 Fe	18	0,2665	−0,00008	—	—	J u. D 42
		100	0,2648		—	—	
Zink II	rein	18	0,2653	−0,00015	0,4066	−0,00045	
		100	0,2618		0,3914		
		15	0,2545	—	0,4049	±0,0	K u. H 49
		18	0,303	—	—	—	BERGET 54
Zinn		0	0,1528	−0,000150	—	—	LORENZ 38
		100	0,1432		—	—	
	rein	18	0,1453	−0,0008	0,3926	−0,0015	J u. D 42
		100	0,1358		0,3336		
	?	15	0,1446	—	0,3860	−0,105	K u. H 49
	?	18	0,1510	—		—	BERGET 54

Digitized by Google

Legierungen.

Substanz	Beschaffenheit	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm.sec.grad}}\right)$	γ	$a^2\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$	δ	Beobachter
Messing . .		ca. 50°	0,3020	—	—	—	F. Neumann 33
	rot	0	**0,2460**	**+0,000499**	—	—	Lorenz 38
		100	**0,2827**		—	—	
	gelb	0	**0,2041**	**+0,000366**	—	—	
		100	**0,2540**		—	—	
		18	0,2625	—	—	—	Berget 54
Neusilber . .		0	0,08469	—	—	—	Mitchell 27
		100	0,1021	—	—	—	
		200	0,1291	—	—	—	
		300	0,1495	—	—	—	
		ca. 50	0,1094	—	—	—	F. Neumann 33
		31,25	0,08108	—	—	—	H. Weber 36
		0	**0,0700**	**+0,000187**	—	—	Lorenz 38
		100	**0,0887**		—	—	
Rotguß . . .	85,7 Cu, 7,15 Zn 6,39 Sn, 0,58 Ni	18	**0,1427**	**+0,0024**	**0,1865**	**+0,0021**	J u. D 42
		100	**0,1697**		**0,2171**		
Constantan .	60 Cu, 40 Ni	18	**0,0540**	**+0,00236**	**0,0621**	**+0,0018**	J u. D 42
		100	**0,0640**		**0,0710**		
Manganin . .	84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	18	**0,0529**	**+0,00272**	**0,0634**	**+0,0023**	J u. D 42
		100	**0,0631**		**0,0738**		
Woodsches Metall . .		1,2	0,0304	—	0,0863	—	Kronauer 46
Kupfer-Nickel	54 Cu, 46 Ni	18	**0,0484**	—	**0,0569**	—	Grüneisen 40
Wismut-Zinn .	99,05 Bi + 0,95 Sn	ca. 18	0,008	—	—	—	Ettingshausen u. Nernst 24
	93,82 Bi + 6,14 Sn	—	0,012				

V. Wärmeleitung schlecht leitender fester Körper.

A. Platten.

86. Die einfachste Methode zur Untersuchung der Wärmeleitung schlecht leitender Körper, von denen man größere Stücke zur Verfügung hat, wie Steine, Hölzer, Gläser, Zeugstoffe u. s. w., besteht darin, daß man Platten aus den Substanzen bildet, auf der einen Seite eine Wärmequelle anbringt, die Wärme durch sie hindurchsendet und den Betrag der durchgegangenen Wärmemenge pro Zeiteinheit mißt. Wenn die Platten groß und dünn genug sind, spielt die äußere Wärmeleitung an den Rändern eine so geringe Rolle, daß sie meistens vernachlässigt werden kann.

Dieses einfache Prinzip ist vielfach angewendet worden, die verschiedenen Methoden unterscheiden sich darin, wie die Wärmemengen auf der einen Seite erzeugt werden, und wie die Wärmemengen, die hindurchgegangen sind, gemessen werden. Eine Hauptfehlerquelle besteht bei manchen dieser Methoden in dem

Digitized by Google

Übergangswiderstand, der an den Grenzflächen der Platten auftreten kann, namentlich wenn Luftschichten adhärieren.

87. Durch Beobachtung des Wärmedurchgangs in Platten hatten zuerst Péclet und mit derselben Methode Herschel[1] für einige Felsarten, dann Tyndall, die Wärmeleitungsfähigkeit wenigstens relativ zu bestimmen gesucht. Tyndall[2] schnitt Würfel aus Hölzern, drückte mittels einer Tierblase ein Quecksilbergefäß an eine Seite derselben heran und erwärmte dieses Quecksilber, indem er durch ein Drahtgitter in ihm einen Strom sendete. Auf der gegenüberliegenden Seite des Würfels wurde die Temperatur durch ein Thermoelement gemessen. So fand er, daß bei Hölzern λ parallel den Fasern am größten, parallel den Ringen am kleinsten ist, senkrecht zu ihnen einen mittleren Wert hat. Dieses Resultat läßt sich noch einfacher nach der Sénarmontschen Methode finden, die bei der Wärmeleitung der Kristalle besprochen werden wird.

Nach derselben Methode wie Tyndall bestimmte C. Lang[3] die Wärmeleitung einiger Baumaterialien.

Forbes[4] ließ nach Angaben von W. Thomson durch Platten von schlechten Leitern die Kälte von einer Kältemischung gehen (richtig natürlich die Wärme in entgegengesetzter Richtung) und brachte durch sie Wasser, welches oberhalb der untersuchten Platten war, zum Gefrieren und bestimmte damit λ für eine große Menge schlecht leitender Körper. Auf dieselbe Weise fand Andrews[5], daß Eis um 122 $^0/_0$ schlechter leitet als Schnee. Die Pécletsche Methode mit einigen Verbesserungen wandten ferner Herschel und Lebour[6], dann Hopkins[7] an, der für eine Anzahl von Gesteinen und für Wallrat und Wachs die Wärmeleitung bestimmte, und endlich Less[8], der relative Werte für λ ebenfalls für Gesteine und Hölzer bestimmte.

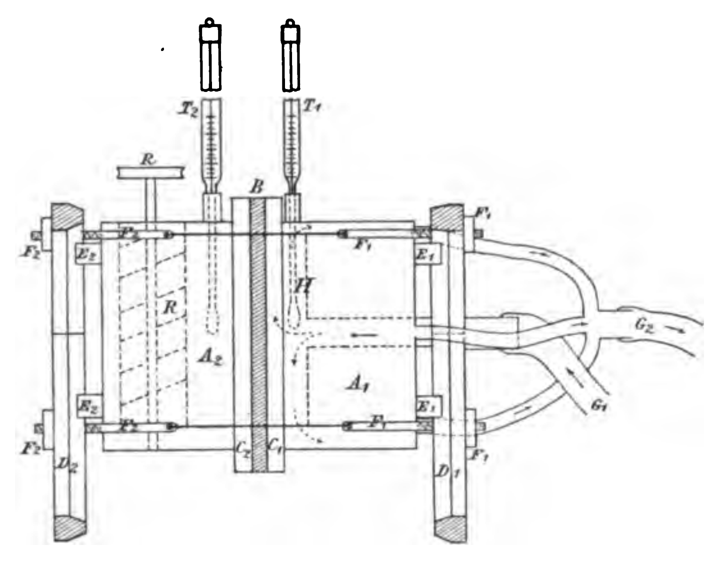
Wenig genau ist die Modifikation, die Thoulet[9] angegeben und Lagarde[10] theoretisch behandelt hat, bei der die Platten auf erhitztes Eisen gelegt werden, oben auf dieselben Wachstropfen gebracht werden und die Zeit bis zum Schmelzen derselben beobachtet wird. Auch wenn man dabei, wie H. Meyer[11] es getan hat, die Zeitdifferenz beobachtet, in welcher zwei Körnchen Paraffin von verschiedenem Schmelzpunkte zum Schmelzen kommen, ist die Methode für genaue Messungen wenig ansprechend. Die Methode von Meyer wurde von Morano[12] benutzt, um die Wärmeleitungsfähigkeit von Felsen der Campagna Romana zu bestimmen.

88. Eine kalorimetrische Methode zur Bestimmung von λ, namentlich für schlecht leitende Substanzen, hat Voigt angegeben. Sie wurde zunächst von Venske[13], dann von anderen angewendet. In der Einrichtung, wie sie Focke[14] benutzt hat, ist sie durch Figur 107 dargestellt. Die zu untersuchende Platte B befindet sich zwischen zwei Messinggefäßen A_1 und A_2, die durch dichtschließende Kautschukringe C_1 und C_2 wasserdicht mit der Platte verbunden sind. In das obere Gefäß strömt durch G_1 fortwährend Wasser aus der Leitung ein, wird vermittelst der Platte H gezwungen, die obere Seite der zu untersuchenden Platte zu bespülen und tritt durch G_2 aus. Das untere Messinggefäß, das als Kalorimeter dient, wird mit heißem Wasser gefüllt und die Abkühlung dieses

[1] Die ähnlich angestellten Versuche von E. Beetz (Pogg. Ann., Jubelband, p. 23. 1878) über die Leitungsfähigkeit des Glases sind nur roh und es sind die Einheiten, auf welche sich seine Zahlen beziehen, nicht angegeben. — [2] J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **5.** 138; **6.** 121. 1853. — [3] C. Lang, Die Wärmeleitung einiger Baumaterialien. 1874. — [4] J. D. Forbes, Proc. Edinb. Soc. 1874. — [5] Th. Andrews, Proc. Roy. Soc. **40.** 544. 1881. — [6] J. Herschel u. Lebour, Rep. Brit. Ass. 1874. (2) 40. 323. , 1876. p. 19; 1877 (2); 1878. p. 133; 1879. p. 158. — [7] W. Hopkins, Phil. Trans. 1857. p. 805. — [8] E. Less, Pogg. Ann., Erg.-Bd. **8.** 517. 1878. — [9] J. Thoulet, Ann. Chim. Phys. (5) **26.** 261. 1882. — [10] H. Lagarde, Ann. Chim. Phys. (5) **26.** 552. 1882; C. R. **94.** 1048. 1882. — [11] H. Meyer, Wied. Ann. **34.** 602. 1888. — [12] F. Morano, Rend. Acc. dei Linc. (5) **7.** 2. Sem. 61. 83. 1898. — [13] O. Venske, Gött. Nachr. 1891. p. 121. — [14] T. M. Focke, Wied. Ann. **67.** 132. 1899.

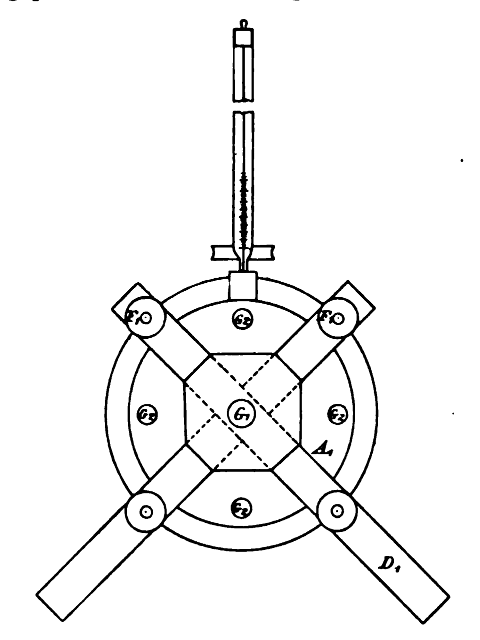
Digitized by Google

Wassers wird gemessen. Ein Rührer R hält dasselbe in Bewegung, Thermometer T_1 und T_2 messen die Temperaturen oben und unten, das ganze System



Figur 107.

wird durch hölzerne Kreuze D_1 und D_2, die in der Nebenfigur 108 besser sichtlich sind, vermittelst Schrauben zusammengepreßt. Die Wärmemengen, welche das Kalorimeter A_2 verliert, und welche beobachtet wird, setzt sich zusammen aus den Wärmemengen, die durch die zu untersuchende Platte hindurchgehen, ferner aus den durch Strahlung und durch die Kautschukringe übergehenden Wärmemengen. Durch den Rührer gewinnt zugleich A_2 eine gewisse Wärmemenge. Die letztere ebenso wie die durch Strahlung und durch die Ringe verlorenen Wärmemengen treten als Korrektionsgrößen auf.



Figur 108.

Venske untersuchte nach dieser Methode einige Gläser, mittels desselben Apparats bestimmte dann Oddone[1] die Wärmeleitung von Glasplatten, wobei sich im Mittel bei sieben Glasplatten desselben Materials, aber verschiedener Dicke,

$$\lambda = 0{,}00245 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}$$

mit einem Fehler von 6 % ergab.

Focke hat für vier Spiegelglasplatten derselben Sorten

$$\lambda = 0{,}002454 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}$$

[1] E. Oddone, Acc. dei Linc. (5) **6**. 1. Sem. 286. 1897.

Digitized by Google

bestimmt und diesen Wert zugrunde gelegt, um aus seinen relativen Messungen an 25 Jenaer Glasplatten die absoluten Werte zu bestimmen (s. unten Nr. 97) Zugleich ergab sich auch aus Korrektionen der Werte von λ für Kanadabalsam

$$\lambda = 0{,}000250 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}} \quad ,$$

der gut mit dem Werte von LEES stimmt (LEES 0,000258).

89. R. WEBER[1] hat die Mauermethode von FOURIER praktisch möglichst zu realisieren gesucht, wobei er die durchgesendete Wärmemenge durch elektrische Heizung erzeugte. Er wendete seine Methode auf einige Flüssigkeiten an, wovon unten Nr. 111 gesprochen werden wird, und auf festes Paraffin (Schmelzpunkt 50,4°), für welches er den Wert

$$\begin{array}{ll} \lambda = 0{,}000372 & \left(\dfrac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right) \text{für } 0 \text{ bis } 29{,}8^0 \\ 0{,}000473 & \phantom{\left(\dfrac{\text{cal}}{\text{cm}}\right)} \quad 0 \text{ bis } 34{,}4^0 \end{array}$$

fand. Diese enorme Änderung der Wärmeleitung des Paraffins wurde von ihm auch schon früher[2] (unten Nr. 111) konstatiert. Er hatte damals für Paraffin angegeben

$$\lambda = 0{,}000230\,(1 + 0{,}061\,t)\,(\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}) \quad ,$$

was pro Grad Temperaturerhöhung einer Zunahme von λ um 6% entsprechen würde. Diese enorme Größe des Temperaturkoeffizienten ist sonst nicht gefunden worden.

90. LEES und CHORLTON[3] bringen Platten von Zement und ähnlichen schlecht leitenden Substanzen zwischen zwei dicke Messingplatten, unter Vermittelung dünner Quecksilberschichten. Die obere Platte, als Boden einer zylindrischen Büchse eingerichtet, wird durch Dampf erhitzt, die untere kühlt sich frei ab. Durch eingesetzte Thermometer wird der Verlauf der Temperaturen in den oberen und unteren Platten und in der Luft ermittelt, die Strahlung des Apparats wird besonders bestimmt. Dieselbe Methode hat GEORGIEWSKI[4] zur Untersuchung von Ziegel und Zementsorten, Sand, Kieselgur, Glas, Glimmer, Horn, Karton, Pappe, Papier, Holz u. s. w. angewendet.

91. Den Wärmedurchgang durch Platten aus schlechten Leitern (festen und flüssigen) hat LEES[5] in folgender Weise zur Messung von λ benutzt. Die zu untersuchende Platte eines festen Körpers von passender Dicke wird zwischen zwei Kupferplatten gleicher Größe gebracht. Die eine von diesen aber besteht selbst aus zwei Kupferplatten, zwischen denen ein spiralförmiger flacher Heizdraht liegt, um durch elektrische Heizung Wärme einerseits sowohl durch die eine Kupferplatte, die zu untersuchende Substanz und die Kupferbelegung nach außen, andererseits durch die andere Kupferplatte der Doppelplatten direkt nach außen zu senden. In den Kupferbelegungen befinden sich Thermoelemente. Das Ganze wird in ein doppelwandiges Luftbad gebracht, und zwar so, daß das Plattensystem vertikal hängt. Durch umgeschlungene Seidenfäden wird die Lage der Platten gegeneinander gesichert. Es bildet sich ein stationärer Zustand, in welchem durch die elektrische Heizung ebensoviel nach beiden Seiten zusammen Wärme durchgeschickt wird, als durch äußere Wärmeleitung abfließt Die äußere Wärmeleitung wurde dadurch bestimmt, daß bei sonst gleicher Anordnung die zu prüfende Platte aus schlecht leitender Substanz durch eine Kupferplatte ersetzt wurde.

---

[1] R. WEBER, DRUDES Ann. **11.** 1047. 1903. — [2] R. WEBER, Dissert. Zürich 1878; Vierteljahrsschr. d. Züricher Naturf. Ges. **23—24.** 209. 1878/79. — [3] CH. H. LEES und J. D. CHORLTON, Phil. Mag. (5) **41.** 495. 1896. — [4] N. GEORGIEWSKI, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges., Physik. Teil, **35.** 609. 1903; Beibl. **28.** 610. 1904. — [5] CH. H. LEES, Phil. Trans. (A) **191.** 399. 1898.

Digitized by Google

Die Beobachtungen erstreckten sich auf verschiedene Temperaturen des zu untersuchenden Körpers und waren so genau, daß auch mit Sicherheit die Temperaturkoeffizienten bestimmt werden konnten.

So ergab sich im C.G.S.-System bei 35° C die Wärmeleitungsfähigkeit λ selbst und die prozentische Zunahme γ von λ pro Grad zwischen 35° und 60°:

	λ (35°)	γ
Glas (gewöhnliches Fensterglas)	0,00245	+ 0,0025 %
Naphtalin	0,00095	− 0,0052
α-Naphtalin	0,00076	− 0,0105
β-Naphtalin	0,00080	− 0,0085
Schwefel	0,00067	− 0,0036
Ebonit	0,00042	− 0,0019
Schellack	0,00058	− 0,0055
White fibre	0,00079	− 0,0020

Außer für Schwefel stimmen diese Resultate mit den früheren des Verfassers überein.

Der Temperaturkoeffizient aller festen Körper, mit Ausnahme des Glases, erweist sich als negativ.

92. Um Substanzen zu untersuchen, die nur in sehr kleinen Stücken oder als Pulver vorhanden sind, verwendet LEES[1] den bekannten Kunstgriff, sie in eine gemischte Flüssigkeit zu bringen, die so gewählt wird, daß das Pulver die Leitfähigkeit nicht ändert. Als solche wählte er Mischungen von Wasser und Alkohol. Auf diese Weise untersuchte er eine Reihe von Salzen und fand, daß, wenn das Metall in dem Salz gut leitet, das Salz deswegen nicht gut zu leiten braucht. Wenn Kristallwasser vorhanden ist, so nähert sich die Leitfähigkeit der des Wassers. Die Alkalichloride leiten gut, Sulfide verhältnismäßig gut.

Speziell ergeben sich bei 15° folgende Zahlen für λ in C.G.S.:

Wasser	Sulfate	Sulfide	Oxyde	Chloride
0,0014	$CuSO_4 + 5H_2O$ 0,0017—18	CuS ca. 0,014	CuO 0,0008	$CuCl_2$ 0,0013
	$ZnSO_4 + 7H_2O$ 0,0014—15		ZnO 0,009	
	$FeSO_4 + 7H_2O$ 0,0013—14	FeS ca. 0,017	Fe_2O_3 0,003	
	$NiSO_4 + 7H_2O$ 0,0011—12			
	$MgSO_4 + 7H_2O$ 0,0011—12		MgO 0,003	
		PbS 0,0015—16	PbO 0,005	$PbCl_2$ 0,0013
			Pb_3O_4 0,005	
			Al_2O_3 ca. 0,025	
				KCl 0,014
				NaCl 0,013

93. PEIRCE und WILSON[2] untersuchten 15 Marmorarten, indem sie Platten aus ihnen zwischen zwei zylindrische Behälter preßten, von denen der eine 0°, der andere 100° besaß. Es wird das Verhältnis der Leitfähigkeit zu der des Glases ermittelt. Sie fanden für

Glas	λ = 0,00262 u. 0,00259
Crownglas	λ = 0,00245 u. 0,00243
Amerikanischen weißen Marmor .	λ = 0,00596
Karrarischen Marmor	λ = 0,0050

[1] CH. H. LEES, Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. **42.** 4 pp. 1898; Beibl. **22.** 1898. — [2] B. O. PEIRCE u. R. W. WILSON, Proc. Am. Acc. **34.** 3. 1898.

Digitized by Google

In derselben Weise maß PEIRCE[1] allein die Wärmeleitung von Vulkani
Er fand je nach der Dicke der Platte verschiedene Werte

Dicke	λ
0,498 cm	0,000200 zwischen 12,8 u. 30,6°
1,003	0,000256 zwischen 12,1 u. 37°
1,584	0,000317 zwischen 26,5 u. 44,4°

Weiter untersuchte PEIRCE[2] einige Felsarten aus dem Kalumet- und Hekla
Bergwerk; er fand für

	Dichte	κ
Trapp	2,82—2,90	0,0031—0,0036
Amygdaloid . .	2,67—2,71	0,0035—0,0034
Konglomerat. .	2,55—2,64	0,0047—0,0052

94. Statt in Form von Platten verwendete GRASSI[3] schlecht leitende Sub
stanzen in Form von Bechern, die er innen mit Quecksilber füllte und außen
mit Quecksilber umgab. Das äußere Quecksilber wurde durch Wasserkühlung
auf konstanter Temperatur erhalten, das innere durch eine von einem elektrischen
Strom durchflossene Spirale erwärmt. Die äußere Wärmeleitung beeinflußt di
Resultate höchstens auf $0,6^0/_0$. Die von ihm erhaltenen Werte sind folgende

Stoff	ϱ	λ	Stoff	ϱ	λ
Pappelholz	0,545	0,00249	Terrakotta II . . .	1,770	0,00686
Nußholz	0,666	0,00279	Vesuvlava	2,262	0,01355
Eichenholz	0,861	0,00409	Kalktuff von Malta .	1,986	0,01523
Tuff von S. Rocco .	1,098	0,00450	Sandstein	2,502	0,03072
Gipspaste	0,98	0,00550	Marmor (Karrara) .	2,750	0,0352
Terrakotta I . . .	1,770	0,00665	Kalk von S. Maria .	2,734	0,0363

95. Sehr gute Resultate gibt bei sorgfältiger Behandlung die „Leitungssäule“
von CHRISTIANSEN[4], die unter „Wärmeleitung der Flüssigkeiten“ beschrieben
werden wird. Allerdings erlaubt sie nur relative Werte der Wärmeleitung zu be-
stimmen. CHRISTIANSEN bestimmte so das relative Wärmeleitungsvermögen (gegen
Luft) für

Spiegelglas zu 38,8
Marmor zu 120 .

Setzt man die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft = 0,000056, so wird für

$$\text{Spiegelglas } \lambda = 0{,}0022$$
$$\text{Marmor } \lambda = 0{,}0067 \quad .$$

96. Die CHRISTIANSENsche Methode benutzte auch PAALHORN[5], um die
Wärmeleitung einer Anzahl von Jenaer Gläsern zu bestimmen, indem zur abso-
luten Berechnung die Wärmeleitung der Luft angenommen wurde. Seine Messungen
geben für die verschiedenen Glassorten Werte von λ, die zwischen den Grenzen

$$\lambda = 0{,}001083 \quad \text{und} \quad \lambda = 0{,}002267$$

liegen. Die Temperaturen sind etwa 22—26°.

[1] B. O. PEIRCE, Proc. Am. Acc. **35**. 75. 1898. — [2] B. O. PEIRCE, ibid. **38**. 651. 1903. — [3] G. GRASSI, Atti Ist. Napoli (4) **5**. 2. Sem. 35. 1892. — [4] C. CHRISTIANSEN, WIED. Ann. **14**. 23. 1881. — [5] PAALHORN, Dissert. Jena 1893; zitiert in A. WINKELMANN und O. SCHOTT, WIED. Ann. **51**. 738. 1894.

Digitized by Google

97. Einige Jenaer Gläser hat auch W. VOIGT[1] auf ihre relative Leitungsfähigkeit untersucht, indem er aneinandergekittete Dreiecke aus denselben mit einem Gemisch von Elaidinsäure und Wachsterpentin (s. unten Nr. 126) bestrich und die Brechung der Wärmestromlinien durch Messung verfolgte.

Zum Teil für dieselben Jenaer Gläser, wie PAALHORN, aber auch noch für andere Jenaer Gläser hat FOCKE[2] ebenfalls die Wärmeleitung gemessen, indem er die relativen Leitungsfähigkeiten gegen ein bestimmtes Spiegelglas nach der eben erwähnten Methode von VOIGT durch Messung der Brechung der Isothermen bestimmte und für das Spiegelglas selbst den absoluten Wert von λ nach der Methode von VOIGT-VENSKE (s. oben Nr. 88) ermittelte. Die 25 Gläser zeigen danach absolute Leitfähigkeiten, die zwischen

$$\lambda = 0{,}001715 \quad \text{und} \quad 0{,}002712$$

variieren.

Die Messungen von PAALHORN und FOCKE stimmen auch soweit, sie sich auf nominell dieselben Gläser beziehen, zum Teil nicht überein. Sie weisen Differenzen von 20—30 % auf. Das könnte zum Teil an den verschiedenen Temperaturen liegen, auf die die gemessenen Werte sich beziehen.[3] Indes hat eine daraufhin unternommene Untersuchung von KRÜGER[4] gezeigt, daß die Wärmeleitung der Gläser pro Grad nur um 0,031—0,045 % abnimmt. Die Verschiedenheit der Resultate von PAALHORN und FOCKE scheint darauf zu beruhen, daß nominell gleiche Jenaer Gläser nicht ganz gleich sind.

98. Man kann versuchen, und das wäre namentlich für die Vorausberechnung der Eigenschaften neuer Gläser wichtig, die Wärmeleitungsfähigkeit λ dieser Gläser aus ihrer prozentualen Zusammensetzung berechnen, wenn für jeden konstituierenden Stoff ein besonderer Koeffizient angenommen wird. PAALHORN setzte nämlich

$$\lambda = a_1 y_1 + a_2 y_2 t \ldots \quad ,$$

wo a_1 a_2 die Prozentgehalte an Gewicht der konstituierenden Stoffe sind und $y_2 y_3 \ldots$ die Koeffizienten für diese Stoffe. Er berechnete die Koeffizienten y für eine Reihe von Stoffen aus den Beobachtungen. Dieselbe Berechnung führte auch FOCKE an seinen Messungen durch. Die Koeffizienten, die beide Beobachter fanden, weichen aber ziemlich erheblich voneinander ab. Sie ergaben sich (in (g-cal / cm · sec · grad)

	PAALHORN	FOCKE		PAALHORN	FOCKE
Al_2O_3	0,00200	0,00258	P_2O_5	0,00160	—
SiO_2	0,00220	0,00316	PbO	0,00080	0,00124
Na_2O	0,00160	0,00070	As_2O_5	0,00020	0,0132
ZnO	0,00100	0,00120	K_2O	0,00010	0,00060
BaO	0,00100	0,00126	B_2O_3	0,00150	0,00200
MgO	0,00084	0,00371			

Die aus diesen Koeffizienten berechneten λ weichen bei PAALHORN bis zu 10 %, bei FOCKE bis zu 4 % von den beobachteten ab. Es ist eben die Wärmeleitungsfähigkeit im allgemeinen keine additive Eigenschaft der Stoffe. Eine bessere Darstellung gewinnt WINKELMANN[5], indem er nicht nach Gewichtsprozenten, sondern nach Volumenprozenten rechnet.

[1] W. VOIGT, WIED. Ann. **64.** 95. 1898. — [2] TH. M. FOCKE, ibid. **67.** 132. 1899. — [3] S. die Besprechung der Resultate von PAALHORN und FOCKE bei A. WINKELMANN, WIED. Ann. **67.** 794. 1899. — [4] J. KRÜGER, DRUDES Ann. **5.** 919. 1901. — [5] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **67.** 160. 1899.

Digitized by Google

99. Eine Frage von praktischer Bedeutung ist es, von welchen Eigenschaften einer Substanz es abhängt, damit sie plötzlichen Temperaturänderungen, ohne zu zerbrechen, Widerstand leistet. Diese Frage, die natürlich nur Bedeutung für feste Körper und insbesondere für Gläser hat, wurde von WINKELMANN und SCHOTT[1] untersucht. Die in Betracht kommenden Körperkonstanten sind:

die Zugfestigkeit P,
der Elastizitätskoeffizient E,
der thermische Ausdehnungskoeffizient α,
die Wärmeleitungsfähigkeit λ,
die spezifische Wärme c,
das spezifische Gewicht s.

Allgemein hängt die Beantwortung der Frage von der Form des Körpers ab. Für einen Körper, der den halben unendlichen Raum ausfüllt und dessen ebene Grenzfläche den plötzlichen Temperatursprung erleidet, wird unter gewissen Voraussetzungen eine Größe F definiert „der thermische Widerstandskoeffizient", der von den angegebenen Größen in folgender Weise abhängt

$$F = \frac{P\sqrt{\lambda}}{E\alpha\sqrt{sc}} .$$

Für verschiedene Jenaer Gläser variiert P zwischen 4,1 und 1,17 und die Beobachtungen zeigten auch dementsprechend eine Variation in den Temperaturdifferenzen, die Würfel aus diesen Gläsern noch ertragen, ohne Sprünge zu erhalten.

100. Eine Methode, die namentlich für Substanzen, von denen man nur kleine Stücke zur Verfügung hat, vorteilhaft ist, ist von LODGE[2] angegeben. Man kann sie die „Methode des geteilten Stabes" nennen. Sie besteht darin, daß man einen Metallstab in zwei Hälften teilt, das eine Ende erwärmt, das andere abkühlt, und den Temperaturzustand an verschiedenen Stellen beider Hälften mißt, wenn 1. die beiden Hälften direkt aneinander liegen, 2. wenn eine schlecht leitende Platte dazwischen geschoben wird. Diese Methode wurde von LEES[3] für eine große Reihe von Substanzen angewandt, sowohl für Kristalle, wie für andere schlechte Leiter. Seine Resultate sind folgende (in C.G.S.-Einheiten):

	λ		λ
Crownglas	0,00243	Guttapercha	0,00046
Flintglas	0,00201	Papier	0,00031
Steinsalz	0,0138	Asbestpapier	0,00057
Weißer Marmor	0,0071	Mahagoniholz (⊥ Faser)	0,00047
Schiefer	0,0047	Nußholz (⊥ Faser)	0,00036
Schellack	0,00060	Kork	0,00013
Paraffin	0,00061	Seide	0,00022
Para-Kautschuk	0,00038	Baumwolle	0,00055
Schwefel	0,00045	Flanell	0,00023
Ebonit	0,00040		

101. Dieselbe Methode wendete A. WEBER[4] an, um Kenntnisse von der Wärmeleitungsfähigkeit von Salzen zu bekommen. Da man bei dieser Methode nur kleine Mengen braucht, so empfahl sie sich am meisten für diese Zwecke. Die Salze wurden durch eine Schraubenpresse zu dünnen Platten zusammengepreßt, bei denen man die etwaige Verschiedenheit von λ nach verschiedenen

[1] A. WINKELMANN und O. SCHOTT, WIED. Ann. 51. 730. 1894. — [2] O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) 5. 110. 1878. — [3] CH. LEES, Phil. Trans. 183. (A) 481. 1892. — [4] A. WEBER, Dissert. München 1900.

Digitized by Google

Richtungen als eliminiert und durch einen mittleren Wert ersetzt annehmen konnte. Folgendes sind die Resultate für etwa 17°, geordnet nach der Größe von λ:

	λ		λ
Kupfersulfid	0,00196	Bleioxyd	0,00105
Chlorsilber	0,00179	Calciumphosphat	0,00097
Zinkoxyd	0,00162	Fluorblei	0,00096
Quecksilberchlorür . . .	0,00146	Kieselsaure Magnesia . .	0,00085
Nickelkarbonat	0,00138	Chlorblei	0,00784
Quecksilberbromür . . .	0,00127	Bromblei	0,00633
Kohlsaures Eisenoxydul . .	0,00124	Jodblei	0,00584
Magnesia usta	0,00116		

Von Interesse ist die Reihenfolge

	Fluorblei	Chlorblei	Bromblei	Jodblei
$\lambda \cdot 10^6 =$	961	784	633	584

Ebenso die Reihe

	Quecksilberchlorür	Quecksilberbromür
$\lambda \cdot 10^5 =$	146	127

Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt bei gleichem Metall die Wärmeleitungsfähigkeit ab.

102. Die Wärmeleitung des Eises und Schnees wurde vielfach, namentlich von nordischen Forschern, bestimmt. Beim Schnee kommt es natürlich darauf an, ob er locker oder kompakt ist, beim Eis spielt die Kristallstruktur eine Rolle. Daher liefern die verschiedenen Beobachtungen zum Teil sehr verschiedene Werte.

Es wurde bereits oben (Nr. 87) angeführt, daß ANDREWS fand, daß Eis um 22% schlechter leite als Schnee. Andere Autoren fanden ganz andere Zahlen. MITCHELL[1] untersuchte die Wärmeleitung des Eises. Er setzte in einen Eisblock zwei Thermoelemente 1,3 cm untereinander und setzte die Oberfläche der Blöcke abwechselnd der freien Luft von 0° oder einer Kältemischung aus. Der Eisblock befand sich in einem verzinnten Gefäß. Es ergab sich so

$$\lambda = 0{,}005 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right) .$$

Über Schnee machte HJELTSTRÖM[2] ähnliche Versuche, wobei er aber den Temperaturverlauf im Innern einer Schneedecke beobachtete, welche durch die periodische Bestrahlung von der Sonne an der Oberfläche periodisch erwärmt wurde. Er fand so für

$$\text{Schnee } \lambda = 0{,}000507 \quad ,$$

also etwa nur den zehnten Teil von dem λ für Eis.

103. Auch ABELS[3] stellte ähnliche Versuche an Schnee verschiedener Dichtigkeit an, indem er den Verlauf der Temperatur an der Oberfläche, in 5 cm und in 10 cm Tiefe einer Schneedecke beobachtete, die von der Sonne bestrahlt wurde, und zwar sowohl in lockerem (frischen), als in festem (älteren) Schnee. Da die Oberfläche des Schnees diatherman ist für die Sonnenstrahlen, so lassen sich Werte für das Temperaturleitungsvermögen nur aus den Beobachtungen in 5 und 10 cm Tiefe herleiten. Je nach der Dichtigkeit ϱ des Schnees findet er folgende Werte für das Temperaturleitungsvermögen $a^2 = \lambda / \varrho c$:

[1] C. A. MITCHELL, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1885/86. p. 592. — [2] HJELTSTRÖM, Öfv. Akad. Stockholm **46**. 669. 1889. — [3] H. ABELS, Rep. f. Meteorol. d. Petersb. Akad. **16**. 53 pp. 1892; Beibl. **18**. 180. 1894.

Digitized by Google

ϱ	a^2
0,33	0,0046
0,31	0,0038
0,19	0,0025
0,14	0,0017

Es läßt sich also $a^2 = b\varrho$ setzen, wo $b = 0{,}8$ ist. Infolgedessen wird $\lambda = bc\varrho^2$. Für die spezifische Wärme des Schnees setzt der Verfasser $c = 0{,}5$ und erhält

$$\lambda = 0{,}0068\,\varrho^2\quad,$$

so daß also die Wärmeleitung des Schnees dem Quadrat der Dichtigkeit proportional ist. Schnee von mittlerer Dichte schützt danach den Erdboden $4^1/_2$ besser vor äußeren Temperaturschwankungen als Eis. Dieses Resultat nähert sich also mehr dem von HJELTSTRÖM als dem von ANDREWS. Indes sind die Versuche an Schnee, da derselbe immer Luft enthält, in keiner Weise als solche zu bezeichnen, aus denen man exakte Werte für λ ermitteln könne, sie haben nur einen gewissen praktischen Wert.[1]

104. Eine weitere Untersuchung über Schnee verschiedener Dichte führte JANSSON[2] aus, und zwar nach der Methode von CHRISTIANSEN, mit den drei Platten. Die Wärmeleitung des Schnees schwankt je nach der Dichte und der Kristallisation zwischen

$$\lambda = 0{,}00020 \quad \text{und} \quad \lambda = 0{,}00125 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)\quad.$$

Als Funktion der Dichte ϱ ergibt sich

$$\lambda = 0{,}00005 + 0{,}0019\,\varrho + 0{,}006\,\varrho^4\quad.$$

105. Nach dem Verfahren von STADLER (unten Nr. 114) hat STRANEO[3] in mehreren Arbeiten die Wärmeleitung des Eises untersucht, indem er einen Würfel desselben zuerst auf 21^0 abkühlte und dann eine Fläche mit Petroleum, das etwas weniger als 0^0 hatte, bespülte.

Für Gletschereis, das nicht kristallinisch war, erhielt er

$$\lambda = 0{,}00511\,,\quad 0{,}00516\,,\quad 0{,}00516 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)\quad.$$

Für nicht ganz amorphes Eis findet sich ein Unterschied in λ je nach der Richtung $\parallel$ oder $\perp$ zur Gefrierfläche. Die größten Unterschiede sind folgende:

$$\begin{array}{l} \lambda = 0{,}00547 \perp \text{Gefrierfläche} \\ \lambda = 0{,}00512 \parallel \text{Gefrierfläche} \end{array} \quad \frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\quad.$$

B. Stäbe.

106. DESPRETZ[4] untersuchte nach seiner oben (p. 451) angegebenen Methode außer Metallen auch weißen Marmor, lithographischen Sandstein, Feuerstein, Tannenholz und HELMERSEN[5] nach derselben Methode Quarz, Glimmerschiefer, Granit, weißen Marmor, Aphanitporphyr, Serpentin, grauen Kalkstein.

---

[1] Auch die Versuche von S. A. ANDRÉE, Bih. Svenska Vet. Ak. Handl. **16.** (1) 7. 1890, über die Wärmeleitung in porösen feuchten Körpern haben nur einen praktischen, keinen wissenschaftlichen Wert. — [2] P. JANSSON, Öfv. Svensk. Ak. Förh. **58.** 207. 1901; Diss. Upsala 1904. — [3] M. STRANEO, Acc. dei Linc. (5) **6.** 2. Sem. 262. 299. 1897; Archives de Genève **5.** 361. 1898. — [4] B. DESPRETZ, C. R. **35.** 540. 1852. — [5] G. v. HELMERSEN, POGG. Ann. **88.** 461. 1853.

Digitized by Google

Von A. v. LITTROW[1] wurde dieselbe Methode angewendet, um die relative Leitungsfähigkeit von Bodenarten, trocken und feucht, zu bestimmen. Vom besten Leiter zum schlechtesten geordnet ist die Reihenfolge[2]

Wasser	Kalksand
Grober Diluvialmilchsand	Luftreicher Mergel
Feiner Diluvialmilchsand	Feinster Dolomitsand
Grober Quarzsand	Lufttrockener Mergel
Feiner Tertiärsand	Sandmoor
Melmlehm	Quarzstaub
Anelehm	Grober Dolomitsand
Glimmersand	Porzellanerde
Melmmergel	Eisenmoor

107. Durch Beobachtung des variablen Zustandes von einseitig erwärmten Stäben hat CELLIER[3] vier Kohlensorten untersucht, wobei er der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme derselben mit der Temperatur Rechnung trug. Er fand folgende Zahlen

	λ	Temperatur
Graphit	0,0117	6,84
Retortenkohle	0,00667	9,04
Pariser Bogenlichtkohle	0,00823	7,83
Bogenlichtkohle von SIEMENS & HALSKE	0,00611	9,07

$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$

Das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeit λ zur elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ ist 15—20mal so groß wie für Metalle.

108. Nach der Methode von ÅNGSTRÖM bestimmten SMITH und KNOTT[4] die Wärmeleitung von Kautschuk und Gummi elasticum und fanden für

$$\begin{array}{lll} \text{Guttapercha} & 40^0\,\text{C} & a^2 = 0{,}000479 \\ & 46^0\,\text{C} & a^2 = 0{,}000494 \\ \text{Gummi elasticum} & 23^0\,\text{C} & a^2 = 0{,}00176 \\ & 30^0\,\text{C} & a^2 = 0{,}00108 \end{array} \quad \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

C. Kugeln, Würfel, Parallelepipeda, Zylinder.

109. F. NEUMANN[5] hat für einige schlecht leitende feste Körper Messungen angestellt, indem er Kugeln oder Würfel aus ihnen an der Oberfläche und im Mittelpunkte mit Thermoelementen versah und den zeitlichen Verlauf der Temperaturen bei der Abkühlung maß. So ergaben sich folgende Werte für λ bezw. für $a^2 = \lambda/\varrho c$.

	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	$a^2 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$
Steinkohle	0,000297	0,00116
Schwefel	—	0,00142
Eis	0,00568	0,01145
Serpentin	—	0,00594
Sandstein	—	0,01357
Granit	—	0,01094
Schnee	—	0,00356

[1] A. v. LITTROW, Wien. Ber. (2) 71. 1875. — [2] S. a. über Bodenarten F. HABERLAND, Ber. f. Agrikulturchem. 6. 338. 1877. E. POTT, Landw. Vers. 20. 273. 1877. F. WAGNER, Forsch. aus dem Gebiet der Agrikulturphysik 6. 1. 1883. E. WOLLNY, ibid. 19. 97 pp. 1897. A. F. SUNDELL, Finska Vet. Soc. Öfvers. 40. 7 pp. 1898; Beibl. 23. 765. 1899. J. SCHUBERT, Beibl. 24. 674. 1900. — [3] L. CELLIER, WIED. Ann. 61. 511. 1897. — [4] C. M. SMITH u. C. G. KNOTT, Proc. Edinb. Soc. 8. 623. 1874—75. — [5] F. NEUMANN, Ann. Chim. Phys. (3) 66. 183. 1862.

Digitized by Google

110. F. NEUMANN hat seine Beobachtungen nicht ausführlich publiziert. Er hat die Kugeln und Würfel zuerst durch Dampf von siedendem Wasser erhitzt und sie dann an der freien Luft abkühlen lassen, wobei die äußere und innere Wärmeleitungsfähigkeit die Abkühlung bedingte, die beide durch den Temperaturverlauf der beiden Thermoelemente bestimmt wurden.

H. HECHT[1] hat die Originalmaterialien, die Kugeln und Würfel, welche NEUMANN benutzt hat, noch einmal nach derselben Methode, die er aber etwas abänderte, untersucht. Die Abänderungen bestanden darin, daß er nicht die Körper sich in Luft von gewöhnlicher Dichte abkühlen ließ, sondern in verdünnter Luft, von etwa 36 mm Druck, wodurch der Wärmetransport durch Strömungen verkleinert oder verhindert wurde und daß er zweitens das eine Thermoelement nicht an der Oberfläche, sondern in bestimmter Entfernung von der Oberfläche im Innern des Körpers anbrachte. Dadurch konnten die Messungen zu einer gewissen Präzision gebracht werden, die nur durch die Inhomogenität der Materialien eine Grenze hatte. Mit größter Genauigkeit wurde untersucht: Marmor (1 Kugel, 1 Würfel), Glas, Sandstein (Würfel), Gips; nicht bis auf den äußersten Grad von Genauigkeit: Sandstein (Kugel), Marmor (Kugel), Serpentin, Basalt, Schwefel, Steinkohle.

Die für diese Substanzen erhaltenen Werte der Temperaturleitungsfähigkeit a^2 sind in folgendem mit denen der Wärmeleitungsfähigkeit λ zusammengestellt. Um letztere zu ermitteln, wurden ϱ und c direkt bestimmt.

	$a^2 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
Marmor I (weiß)	0,0103 ± 0,0005	0,0056
Marmor II (weiß)	0,0085 ± 0,0006	0,0048
Glas (aus der Josephinenhütte in Schlesien)	0,0055 ± 0,0001	0,00255
Sandstein I (glimmerhaltig)	0,0046 ± 0,0003	0,0024
Gips	0,0030 ± 0,0001	0,00177
Sandstein II (Minden)	0,0133	0,0050
Marmor III (weiß)	0,0099	0,0056
Serpentin	0,0092	0,0056
Serpentin I (mit Granaten)	0,0113	0,0074
Serpentin II (mit Granaten)	0,0113	0,0075
Basalt	0,0083	0,0052
Schwefel	0,0017	0,00063
Steinkohle	0,0011	0,00044

Außer für Serpentin stimmen die erhaltenen Zahlen angenähert mit den von NEUMANN selbst erhaltenen überein.

111. R. WEBER[2] brachte in die Mitte von Kugeln ein Thermoelement und beobachtete die Abkühlung der Kugel. Diese Methode ist theoretisch am einfachsten und genauesten, wenn man dafür sorgt, daß an der Oberfläche keine stagnierenden Schichten sich bilden, was WEBER durch kräftige Wasserstrahlen zu bewirken suchte, was aber wohl nicht ausgereicht hat (Nr. 16). WEBER fand für die äußere Wärmeleitung h und für die innere λ folgende Werte:

Gneis.

$$\lambda = 5{,}7786 \cdot 10^{-4} - 0{,}0162 \cdot 10^{-4}\vartheta$$
$$h = 3{,}029 \cdot 10^{-4} + 0{,}00575 \cdot 10^{-4}\vartheta$$

Paraffin.

$$\lambda = 2{,}294 \cdot 10^{-4} + 0{,}1455 \cdot 10^{-4}\vartheta$$
$$h = 1{,}697 \cdot 10^{-4} + 0{,}0475 \cdot 10^{-4}\vartheta$$

[1] H. HECHT, DRUDES Ann. **14**. 1008. 1904. — [2] R. WEBER, Zur. Vierteljahrsschr. **23**. 209. 1878.

Digitized by Google

112. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen[1] und ihrer Ausdehnunng auf weitere Substanzen, wobei lösliche oder poröse Körper mit einer metallischen Schutzhülle umgeben waren, fand er folgende Werte für λ, denen auch die für Zahlen die Dichte ϱ und die spezifische Wärme c angeschlossen sind:

Basalt.

$$\lambda = 0{,}00317\ (1 + 0{,}00001\ t) \ , \qquad \varrho = 3{,}0144 \ ,$$

$$c = 0{,}1763 + 0{,}000296\ t \text{ zwischen 0 und } 60^0 \ ,$$

$$c = 0{,}1946 + 0{,}000575\ (t - 60^0) \text{ zwischen 10 und } 110^0 \ .$$

Marmor.

$$\lambda = 0{,}00540\ (1 - 0{,}000005\ t) \ , \quad \varrho = 2{,}7036 \ , \quad c = 0{,}20279 + 0{,}000466\ t \ .$$

Quarz.

$$\lambda = 0{,}01576\ (1 - 0{,}0019\ t) \ , \quad \varrho = 2{,}638 \ , \quad c = 0{,}1754 + 0{,}0004\ t \ .$$

Anhydrid vom Jura.

$$\lambda = 0{,}0123\ (1 - 0{,}0024\ t) \ , \quad \varrho = 2{,}892 \ , \quad c = 0{,}1802 + 0{,}0003\ t \ .$$

Steinsalz.

$$\lambda = 0{,}0137\ (1 - 0{,}0044\ t) \ , \quad \varrho = 2{,}161 \ , \quad c = 0{,}2176 + 0{,}00017\ t \ .$$

	Gips (künstlich)	Gips (natürlich)
$\lambda =$	0,0009	0,0031
$\varrho =$	1,362	2,884
$c =$	0,261	0,254

Kreide.

$$\lambda = 0{,}0017? \qquad \varrho = 1{,}547 \ , \quad c = 0{,}205 \ .$$

Retortenkohle.

$$\lambda = 0{,}01031\ (1 + 0{,}000012\ t) \ , \quad \varrho = 0{,}849 \ , \quad c = 0{,}1618 + 0{,}000033\ t \ .$$

113. Ebenso benutzte YAMAGAWA[2] eine Kugel, um die Wärmeleitungsfähigkeit des Marmors zu bestimmen. In die Mitte der Kugel brachte er ein Thermoelement aus Eisennickel und brachte die Oberfläche abwechselnd eine gemessene Zeit hindurch auf 100^0 und auf 0^0. Er fand so für Marmor

$$\lambda = 0{,}00728 \ .$$

Diese Methode hatten schon vorher AYRTON und PERRY[3] für eine Reihe von Gesteinen angewendet.

114. GABRIELE STADLER[4] formte aus einer Reihe von Gesteinen Würfel, erwärmte diese zuerst und kühlte sie dann an der ganzen Oberfläche ab. Durch ein Kupferneusilberelement bestimmte sie den Temperaturverlauf in einem bestimmten Punkte des Würfels. Ihre Resultate sind folgende, wobei λ in cal/(cm · sec · grad), $a^2 = \lambda/\varrho c$ in cm²/sec ausgedrückt sind:

[1] R. WEBER, Bull. Soc. Scient. Nat. Neuchatel **23.** 1890; Beibl. **20.** 684. 1896. — [2] K. YAMAGAWA, Journ. of the Ac. of Science Imper. University of Japan **2.** 263. 1888. — [3] H. AYRTON u. J. PERRY, Phil. Mag. (5) **5.** 241. 1878. — [4] GABRIELE STADLER, Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens. Inaug.-Diss. Bern 1889.

Digitized by Google

Name	ϱ	c	λ	a^2
Toniger Kalk I (Jura)	2,590	0,2077	0,00666	0,01238
Toniger Kalk II (Jura) (weniger Ton) .	2,702	0,2060	0,00808	0,01450
Kalkstein (Jura)	2,658	0,2051	0,00877	0,01600
Marmor (Karrara)	2,699	0,2066	0,00817	0,01465
Granit I (Schwarzwald)	2,660	0,1040	0,00757	0,01461
Granit II (Bareno)	2,596	0,1941	0,00975	0,02670
Granit III (Schwarzwald)	2,660	0,1963	0,00807	0,01545
Gneis (Osogna Tessin)	2,685	0,1947	0,00817	0,01563
Syenit	2,510	0,1986	0,00442	0,00887
Porphyr	2,620	0,1966	0,00835	0,01622
Basalt (Mittelrhein)	2,970	0,1988	0,00673	0,01149
Serpentin	2,680	0,2439	0,00839	0,01284
Trachyt (Siebengebirge)	2,550	0,2089	0,00460	0,00863
Andesit	2,780	0,1993	0,00685	0,01237
Nagelfluh Konglomerat I (St. Gallen) .	2,034	0,2071	0,00592	0,01409
Nagelfluh Konglomerat II	2,730	0,2107	0,00900	0,01564
Melasse Sandstein I (dicht)	2,570	0,2056	0,00814	0,01540
Melasse Sandstein II (weniger dicht) . .	2,060	0,2010	0,00304	0,00733

115. Eine andere Methode wurde von STEFAN[1] für feste, schlecht leitende Körper benutzt. Es wurde ein Hohlwürfel (bezw. eine Hohlkugel) aus der Substanz gearbeitet. Von dem Hohlraume, der mit Luft gefüllt war, führte eine enge Glasröhre nach außen, und diese tauchte in ein Gefäß mit Quecksilber oder eine andere Flüssigkeit. Die Luft in dem Hohlraume diente selbst als thermometrische Substanz. Der ganze Würfel wurde zuerst auf Zimmertemperatur gehalten, dann rasch in Eis gepackt und die Zunahme der Temperatur im Jnnern mit der Zeit durch das Aufsteigen des Flüssigkeitsfadens im Luftthermometer gemessen. So fand STEFAN für Hartgummi die Werte

$$\lambda = 0{,}000260 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right), \qquad a^2 = \frac{\lambda}{\varrho c} = 0{,}000928 \; \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \; .$$

Bei einem anderen Versuch wurde in den Hohlraum des Würfels Wasser gefüllt und dessen Temperaturabnahme mit einem Thermometer gemessen.

116. Lord KELVIN und MURRAY[2] bringen Felsarten (Schiefer, Granit, Sandstein u. s. w.) in Form eines Parallelepipedons, setzen die untere Fläche in ein Bad von geschmolzenem Zinn und bringen auf die obere Fläche eine Quecksilberschicht, die durch Wasser auf niedriger Temperatur gehalten wird. An drei Stellen werden Thermoelemente in das Innere des Blocks eingeführt. Für Schiefer ist λ zwischen 123 und 202° um 9% kleiner als zwischen 50 und 123°, wenn die Wärmeströmung parallel der Spaltfläche erfolgt.

117. Eine abweichende Methode, um die Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender fester Körper zu bestimmen, hat H. MEYER[3] angegeben und benutzt. Der Körper wird in die Form eines Würfels oder einer Kugel gebracht, auf höhere Temperatur erhitzt und dann in ein Kalorimeter gebracht. Aus der Temperaturzunahme des Kalorimeters in gemessenen Zeiten kann man die Mitteltemperatur des Körpers in bestimmten Momenten berechnen und diese hängt in bestimmter Weise von dem Wärmeleitungsvermögen ab. Auf diese Weise fand H. MEYER für

	ϱ	c	λ	
Spiegelglas	2,631	0,186	0,00180	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
Crownglas	2,550	0,161	0,00163	
Flintglas	3,632	0,117	0,00143	

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **74.** II. 438. 1876. — [2] Lord KELVIN u. J. R. E. MURRAY, Proc. Roy. Soc. **58.** 162. 1895. — [3] H. MEYER, WIED. Ann. **34.** 596. 1888.

Digitized by Google

Dieselbe Methode wendete DINA[1] auf Glas und Ebonit an und fand für dieselben folgende Zahlen

	λ
Glas	0,00251 —0,00253
Ebonit	0,000367—0,000383

D. Abhängigkeit der Wärmeleitung schlecht leitender fester Körper vom Druck.

118. Bei einem Drucke von $70{,}8 \frac{\text{kg}}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$ (800 lbs auf den Quadratzoll) konnte LEES[2] bei Granit und Marmor keine Änderung von λ finden, bei Glas und Ebonit war eine kleine Zunahme, bei weichem Sandstein eine Zunahme von 4—5 % zu erkennen.

E. Wärmeisolatoren.

119. Die Wärmeleitung der Wärmeisolatoren zu bestimmen, hat einen wesentlich praktischen Wert. Konstanten des Materials können sich dabei nicht ergeben, weil immer Luftzwischenräume wechselnder Größen vorhanden sind.[3]

Mit dem Apparat von STEFAN, der in dem Abschnitt Wärmeleitung der Gase beschrieben wird, und der aus zwei ineinander gesteçkten Zylindern besteht, von denen der innere hohl ist und als Luftthermometer dient, hat SCHUMEISTER[4] die Wärmeleitung von Baumwolle, Schafwolle und Seide bestimmt.

Aus ihren Messungen der äußeren Wärmeleitung fanden JÄGER und DIESSELHORST, wie oben Nr. 73 angeführt, für Watte den Wert

$$\left.\begin{array}{l}\lambda = 0{,}000093 \text{ bei } 18^0 \\ \lambda = 0{,}000110 \text{ bei } 100^0\end{array}\right\} \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}.$$

120. Aus einer besonderen Untersuchung, bei der die Substanzen zwischen zwei konzentrischen Kupfertöpfen sich befanden und bei welcher die Temperaturen in der Nähe der Zimmertemperatur gewählt war, fanden LAMB und WILSON[5] folgende Zahlen:

	λ		λ
Kiefernsägespäne	0,000242	Holzkohle	0,000150
Kiefernhobelspäne	0,000162	Sand	0,000740
Löschpapier, zusammengeknüllt . .	0,000167	Reisspreu	0,000150
Haarfilz, aufgelockert	0,000145	Kapokwolle, dicht	0,000144
Haarfilz, in zwei Lagen	0,000106	Kapokwolle, lose	0,000122
Asbest, trocken	0,000297	Baumwolle	0,000151[6]

121. Die Wärmeisolation verschiedener Mittel gegen tiefe Temperaturen (etwa -79^0) hat HEMPEL[7] untersucht. Er findet, daß eine gut evakuierte DEWARsche Röhre am besten isoliert, dann folgen Eiderdaunen[8], reine trockene Wolle, dann Seide, Schweißwolle, Baumwolle.. Die gewöhnlich im Handel befindlichen DEWARschen Röhren oder Flaschen isolieren weniger als die anderen genannten Isolatoren.

---

[1] A. DINA, Nuov. Cim. (4) **9.** 461. 1899. — [2] C. H. LEES, Memoirs and Proceed. Manchester, Phil. Soc. **43.** (II) 1. 1899. — [3] Mehr auf praktische Zwecke gerichtete Untersuchungen über den Durchgang der Wärme durch Glasplatten, auch durch Mahagoniholz, Tannenholz, Eichenholz hat H. SCHÖNTJES (Ann. de trad. publ. de Belg. 39 ff. 1901; Beibl. **26.** 369. 1902) publiziert. Ebendasselbe Ziel haben die theoretischen Untersuchungen von RECKNAGEL über die Abkühlung und die Erwärmung geschlossener Räume durch Wärmeleitung (Münch. Akadber. math.-naturw. Klasse 1901. p. 49. 96. — [4] J. SCHUHMEISTER, Wien. Ber. (2) **76.** 283. 1877. — [5] C. G. LAMB u. W. G. WILSON, Proc. Roy. Soc. **65.** 283. 1899. — [6] Über die Untersuchung feuersicherer Materialien für technische Zwecke siehe CH. L. NORTON, Technological Quarterley **13.** 128. 1900. Für Kleidungsstoffe M. RUBNER, Arch. f. Hygiene **24.** u. **25.** 1895. — [7] W. HEMPEL, WIED. Ann. **68.** 137. 1899. — [8] Auch R. WEBER (DRUDEs Ann. **11.** 1089. 1903) findet, daß Eiderdaunen viel besser isolieren als Wolle.

Digitized by Google

F. Tabellen der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender fester Körper.

122. In den folgenden Tabellen sind die Werte von λ angegeben, und, soweit sie bestimmt sind, die Werte des Temperaturkoeffizienten in der Formel

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \gamma t) \quad .$$

Zuweilen beziehen sich die γ auch auf die Formel

$$\lambda_t = \lambda_{t_0} [1 + \gamma (t - t_0)] \quad ,$$

was bei der Kleinheit und Ungenauigkeit des γ keinen wesentlichen Unterschied macht.

a) Steine.

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$	γ	Beobachter
Marmor, schwarz	—	0,0067	—	CHRISTIANSEN 95
„ (Karrara)	—	0,0071	—	LEES 100
„ (Karrara)	—	0,0067	—	CHRISTIANSEN 95
„ (Karrara)	—	0,0352	—	GRASSI 94
„ (Karrara)	—	0,00728	—	YAMAGAWA 113
„ (Karrara)	—	0,00817	—	STADLER 114
Marmor I, weiß	—	0,0056	—	HECHT 110
Marmor II, weiß	—	0,0078	—	HECHT 110
Marmor III, weiß	—	0,0056	—	HECHT 110
„	—	0,00540	— 0,000005	R. WEBER 112
Feldspat	ca. 30°	0,0058	—	AYRTON u. PERRY 113
„	—	0,0055	—	AYRTON u. PERRY 113
Syenit	—	0,0044	—	STADLER 114
Basalt	—	0,0067	—	STADLER 114
„	0	0,00317	+ 0,00001	R. WEBER 112
„	—	0,0052	—	HECHT 110
Feuerstein	—	0,0024	—	HERSCHEL 87
Tuff von Caen	—	0,0049	—	HERSCHEL 87
Tuff von S. Rocco	—	0,00450	—	GRASSI 94
Tuffstein, porös	—	0,0060	—	HERSCHEL 87
Kalktuff	—	0,01523	—	GRASSI 94
Magnesia	—	0,0040	—	HERSCHEL 87
Sandstein	—	0,03072	—	GRASSI 94
Sandstein I	—	0,0024	—	HECHT 110
Sandstein II	—	0,0050	—	HECHT 110
Gips	—	0,00177	—	HECHT 110
„ künstlich	—	0,0009	—	R. WEBER 112
„ natürlich	—	0,0031	—	R. WEBER 112
Serpentin I	—	0,0074	—	HECHT 110
Serpentin II	—	0,0073	—	HECHT 110
Quarz	—	0,01576	— 0,0019	R. WEBER 112
Anhydrit Jura	—	0,0123	— 0,0024	R. WEBER 112
Gneis	0	0,0005770	—	R. WEBER 111
„	—	0,0081	—	STADLER 114
Porphyr	—	0,0083	—	STADLER 114
Granit	—	0,0004159	—	R. WEBER 111
„	100	0,0076—0,0097	—	STADLER 114
Schiefer	—	0,0047	—	LEES 100
Lava	—	0,01358	—	GRASSI 94
Kreide	—	0,0022	—	HERSCHEL 87
„	—	0,0017?	—	R. WEBER 112
Bimsstein	—	0,0006	—	HERSCHEL 87
Terrakotta	—	0,0066—0,0068	—	GRASSI 94
Stuck	—	0,0013	—	HERSCHEL 87
Trapp	—	0,0031—0,0036	—	PEIRCE 93
Konglomerat	—	0,0047—0,0052	—	PEIRCE 93
Amygdaloid	—	0,0035—0,0034	—	PEIRCE 93

Digitized by Google

b) Hölzer und Kohle.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	Beobachter
Pappelholz	—	0,00249	GRASSI 94
Eichenholz	—	0,00409	GRASSI 94
Mahagoni	—	0,00047	LEES 100
Nußholz	—	0,00036	LEES 100
„	—	0,00279	GRASSI 94
Kork	—	0,00013	LEES 100
Steinkohle	—	0,000297	NEUMANN 109
„	—	0,00044	HECHT 110
Holzkohle	—	0,00015	LAMB u. WILSON 120
Graphit	6,84°	0,0117	CELLIER 107
Retortenkohle	9,04	0,00667	CELLIER 107
„	0	0,01031	R. WEBER 112
Bogenlichtkohle I	7,83	0,00823	CELLIER 107
Bogenlichtkohle II	9,04	0,00611	CELLIER 107

c) Kautschuk u. dgl.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	γ	Beobachter
Ebonit	49°	0,00037	—	HERSCHEL 87
„	—	0,00040	—	LEES 100
„	35	0,00042	− 0,000019	LEES 91
„	—	0,000367—383	—	DINA 117
Hartgummi	—	0,000089	—	STEFAN 115
Vulk. Kautschuk	—	0,00038	—	LEES 100
Kautschuk, rot	49	0,00034	—	HERSCHEL 87
Kautschuk, weich, grau	49	0,00044	—	—
Kautschuk, hart, grau	49	0,00055	—	—
Guttapercha	—	0,00046	—	LEES 100
Vulkanit	—	0,00200—0,00317	—	PEIRCE 93

d) Paraffine, Wachs u. dgl.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	γ	Beobachter
Paraffin	0°	0,0002294	+ 0,06	R. WEBER 111
„	100	0,001684	—	R. WEBER 111
„	—	0,000230	+ 0,06	R. WEBER 89
„	—	0,00061	—	LEES 100
Schellack	—	0,00060	—	LEES 100
„	35	0,00058	− 0,000055	LEES 91
Kanadabalsam	—	0,000250	—	FOCKE 88

e) Papier, Zeugstoffe.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	γ	Beobachter
Papier	—	0,00031		LEES 100
Löschpapier	—	0,000167	—	LAMB u. WILSON 120
Asbest, trocken	—	0,000297	—	LAMB u. WILSON 120
Asbestpapier	—	0,0006	—	LEES 100
Haarfilz	—	0,000145 bis 0,000106	—	LAMB u. WILSON 120

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	γ	Beobachter
Baumwolle	—	0,00055	—	LEES 100
„	—	0,000151	—	LAMB u. WILSON 120
„	—	—	—	SCHUHMEISTER 119
Kapottwolle	—	0,000174—122	—	LAMB u. WILSON 120
Schafwolle	—	—	—	SCHUHMEISTER 119
Flanell	—	0,00028	—	LEES 100
Seide	—	0,00022	—	LEES 100
„	—	—	—	SCHUHMEISTER 119
„	—	—	—	SCHUHMEISTER 119
Watte	18°	0,000098	—	JÄGER u. DIESSELHORST 73
„	100	0,000110	—	

f) Gläser.

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	γ	Beobachter
Spiegelglas	10—15°	0,00179	—	H. MEYER 117
„	—	0,0022	—	CHRISTIANSEN 95
Crownglas	10—15	0,00163	—	H. MEYER 117
„	—	0,0024	—	LEES 100
„	10—15	0,00245—243	—	PEIRCE u. WILSON 93
Flintglas	—	0,00143	—	H. MEYER 117
„	—	0,0020	—	LEES 100
Gewöhnliches Glas	35	0,0021	—	PECLET 87
„ „	—	0,00245	0,000025	LEES 91
„ „	—	0,00245	—	ODDONE 88
„ „	—	0,002454	—	FOCKE 88
„ „	—	0,00262—259	—	PEIRCE u. WILSON 93
„ „	—	0,00255	—	HECHT 110
„ „	—	0,00251—253	—	DINA 117
Jenaer Gläser:				
		0,001083—2267	0,00031—45	PAALHORN 96
		0,001715—2312		FOCKE 96

g) Eis, Schnee.

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	γ	Beobachter
Eis	—	0,00568	—	NEUMANN 109
„	—	0,00547—,00512	—	STRANEO 105
„	—	0,005	—	MITCHELL 102
Schnee	—	0,000507	—	HJELTSTRÖM 102
„	—	0,0006 ϱ^2 (ϱ = Dichte)	—	ABELS 103
„	—	0,00020—0,00125	—	JANSSON 104

Digitized by Google

h) Anorganische Substanzen.

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad} \right)$	γ	Beobachter
Schwefel	—	0,00045	—	LEES 100
„	35°	0,00079	— 0,000020	LEES 91
„	—	0,00063	—	HECHT 110
Steinsalz	0	0,0137	— 0,0044	R. WEBER 112
Kupfervitriol	15	0,0017—0,0018	—	LEES 92
Kupfersulfid	—	0,0014	—	—
Kupfersulfid, gepreßt .	17	0,00196	—	WEBER 101
Kupferoxyd	—	0,008	—	LEES 92
Kupferchlorid	—	0,0013	—	LEES 92
Zinksulfat	—	0,0014—0,0015	—	LEES 92
Zinkoxyd	—	0,009	—	LEES 92
Zinkoxyd, gepreßt . .	17	0,00162	—	WEBER 101
Eisenvitriol	—	0,0013—0,0014	—	LEES 92
Eisensulfid	—	0,017	—	LEES 92
Oxalsaures Eisenoxydul, gepreßt	17	0,00124	—	WEBER 101
Eisenoxydul (F_2O_3) . .	—	0,003	—	LEES 92
Nickelsulfat	—	0,0011—0,0012	—	LEES 92
Nickelkarbonat, gepreßt	17	0,00138	—	WEBER 101
Mangansulfat	—	0,0011—0,0012	—	LEES 92
Manganoxyd	—	0,003	—	LEES 92
Bleisulfid	15	0,0015—0,0016	—	LEES 92
Bleioxyd PbO . . .	—	0,005	—	LEES 92
Bleioxyd, gepreßt . .	17	0,00105	—	WEBER 101
Bleisuperoxyd PAgO$_4$.	—	0,005	—	LEES 92
Chlorblei	—	0,0013	—	LEES 92
Chlorblei, gepreßt . .	—	0,000784	—	WEBER 101
Bromblei, gepreßt . .	17	0,000633	—	WEBER 101
Jodblei, gepreßt . . .	17	0,000584	—	WEBER 101
Fluorblei, gepreßt . .	17	0,00096	—	WEBER 101
Aluminiumoxyd . . .	—	ca. 0,025	—	LEES 92
Chlorkalium	—	0,0014	—	LEES 92
Chlornatrium	—	0,013	—	LEES 92
Chlorsilber, gepreßt . .	17	0,00176	—	WEBER 101
Quecksilberchlorür . .	17	0,00146	—	WEBER 101
Quecksilberbromür . .	17	0,00127	—	WEBER 101
Calciumphosphat . . .	17	0,00697	—	WEBER 101
Magnesia	17	0,00116	—	WEBER 101
Kieselsaure Magnesia .	17	0,00085	—	WEBER 101

i) Organische Substanzen.

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad} \right)$	γ	Beobachter
Naphtalin	35°	0,00095	— 0,000052	LEES 91
α-Naphtol	35	0,00076	— 0,000105	LEES 91
β-Naphtol	35	0,00080	— 0,000085	LEES 91


Digitized by Google

VI. Wärmeleitung der Kristalle.

A. Theorie. Rotatorische Koeffizienten.

123. Nach den einleitenden Entwickelungen ist bei Kristallen die Wärmeleitung nach verschiedenen Richtungen verschieden. Es treten im allgemeinen neun Konstanten auf, von denen die Wärmeleitungsfähigkeit nach den verschiedenen Richtungen abhängt. Die allgemeine Behandlung dieser Gleichungen haben nach dem Vorgang von DUHAMEL[1], STOKES[2] und LAMÉ[3] gelehrt.

Die Intensität des Wärmestromes nach drei beliebigen Richtungen sind bestimmt durch

$$-F_x = a_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{13}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

$$-F_y = a_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{23}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

$$-F_z = a_{31}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{32}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{33}\frac{\partial\vartheta}{\partial z} \quad .$$

Nach irgend einer beliebigen Richtung F_n ist der Wärmestrom

$$-F_n = \lambda_n\frac{\partial\vartheta}{\partial n}$$

und das λ_n variiert in jedem Kristall mit der Richtung von n so, wie das reziproke Quadrat des Radiusvektors eines bestimmten Ellipsoids (das innere Ellipsoid der Leitungsfähigkeit). Nimmt man die Achsen dieses Ellipsoids als Koordinatenachsen, so bleiben bloß noch sechs Konstanten übrig und es wird

$$-F_x = \lambda_1\frac{\partial\vartheta}{\partial x} - \mu_3\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + \mu_2\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

$$-F_y = \mu_3\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \lambda_2\frac{\partial\vartheta}{\partial y} - \mu_1\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

$$-F_z = -\mu_2\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \mu_1\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + \lambda_3\frac{\partial\vartheta}{\partial z} \quad .$$

Die drei Konstanten $\lambda_1\,\lambda_2\,\lambda_3$ nennt man die Hauptleitungsfähigkeiten, die Konstanten $\mu_1\,\mu_2\,\mu_3$ die Drehungskoeffizienten. Das oben erwähnte Ellipsoid hat die Gleichung

$$\lambda_1 x^2 + \lambda_2 y^2 + \lambda_3 z^2 = 1 \quad .$$

124. Die Koeffizienten $\mu_1\,\mu_2\,\mu_3$ werden gewöhnlich gleich Null gesetzt, sie müssen auch in vielen Fällen von Kristallen schon aus Symmetrierücksichten gleich Null sein. Aber nicht in allen Fällen.

Notwendig verschwinden $\mu_1\,\mu_2\,\mu_3$ in folgenden Fällen.[4]

1. Bei den holoedrischen und meroedrischen (hemiedrischen, tetartoedrischen ...) rhombischen Kristallen.

2. Bei den holoedrisch-quadratischen und hexagonalen Kristallen. Bei den Meroedrien (Hemiedrien, Tetartoedrien ...) derselben Systeme dann, wenn sie

---

[1] G. DUHAMEL, Journ. de l'éc. Polytechn. **13**. 356. 1832; **19**. 155. 1848; C. R. **25**. 842. 1842; **27**. 129. 1848; **43**. 1. 1856. — [2] G. STOKES, Cambr. and Dublin. Math. Journ. (2) **6**. 215. 1851. — [3] LAMÉ, Theorie de la chaleur. Paris 1861. — [4] CH. SORET, Journ. de Phys. (3) **2**. 254. 1893.

Digitized by Google

Symmetrieebenen parallel der Hauptachse oder Symmetrieachsen senkrecht zur Hauptachse haben.

3. Bei den holoedrischen und meroedrischen kubischen Kristallen.

Dagegen sind die Drehungskoeffizienten nicht notwendig, d. h. nicht aus Symmetriegründen, Null in folgenden Fällen:

1. Bei den holoedrischen und hemiedrischen triklinen Kristallen.
2. Im klinorrhombischen System.
3. Im quadratischen System bei der pyramidalen Hemiedrie und bei den pyramidalen und sphenoidalen Tetartoedrien und im hexagonalen System bei der pyramidalen Hemiedrie, bei den pyramidalen, sphenoidalen und rhomboedrischen Tetartoedrien und bei der Ogdoedrie.

Indes haben Versuche von SORET[1] an solchen Kristallen keine Entscheidung bringen können, ob diese Koeffizienten von Null verschieden sind. Wenn sie es sind, ist die Abweichung jedenfalls sehr klein, so daß man aber zunächst bis auf genauere Messungen immer die μ gleich Null setzen kann.

Weitere Versuche, ob diese rotatorischen Koeffizienten von Null verschieden sind, hat W. VOIGT[2] an Apatit und Dolomit angestellt. Es wurden rechteckige Platten ⊥ Hauptachse geschnitten und zwei Platten, um 180° gedreht, zusammengekittet. Es wurden Schmelzfiguren erzeugt. Diese hätten an der Kittfläche einen Knick machen müssen. Da dieser sich nicht zeigt, so folgt bei der Genauigkeit der Beobachtungen, daß die rotatorische Konstante noch nicht $^1/_{2000}$ der Wärmeleitungskonstante ⊥ Hauptachse ist.

B. Sénarmontsche Methode.

125. Die allgemeine Behandlung der Gleichungen für die Wärmeleitung in Kristallen führt in einem besonderen Falle zu einem leicht experimentell verifizierbaren Resultat. Dieser Fall besteht darin, daß man die Wärmeleitung in einer sehr dünnen Kristallplatte untersucht. Ist ε die Dicke dieser Platte, sind a, b, c drei Konstanten, und sind $x\,y$ die Koordinaten eines Punktes der Platte, so bekommt man die Differentialgleichung:

$$a\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + b\frac{4\partial^2 \vartheta}{\partial x\,\partial y} + c\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} = \frac{2h\vartheta}{\varepsilon} + c\varrho\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad .$$

Diese Gleichung läßt sich durch Änderung der Variablen auf die Form bringen:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p_1^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p_2^2} = \frac{2h}{\varepsilon}\vartheta + c\varrho\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad .$$

Darin sind die Größen

$$p_1 = \frac{\xi}{\sqrt{\lambda_1}} \quad , \qquad p_2 = \frac{\eta}{\sqrt{\lambda_2}} \quad ,$$

und $\xi\,\eta$ sind die Koordinaten eines Punktes, bezogen auf die Hauptachsen der Ellipse:

$$a x^2 + b x y + c y^2 = 1 \quad ,$$

deren Halbachsen $\dfrac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$ und $\dfrac{1}{\sqrt{\lambda_2}}$ sind.

[1] CH. SORET, Arch. sc. phys. et nat. Genève 27. 373. 1892; 29. 322. 1893; 32. 631. 1894; C. R. 114. 535. 1892. — [2] W. VOIGT, Gött. Nachr. 1903. p. 87. Über die Herstellung der Schmelzkurven s. W. VOIGT, WIED. Ann. 60. 350. 1897.

Digitized by Google

Die Lösung der obigen Gleichung ist:

$$\vartheta = f(t, \sqrt{p_1^2 + p_2^2}) \quad ,$$

worin f eine zu bestimmende Funktion ist. Von Wichtigkeit ist die Frage, welche Punkte zu gleicher Zeit dieselbe Temperatur haben. Dies sind die Punkte, für welche

$$p_1^2 + p_2^2 = \text{const} \quad ,$$

also:

$$\frac{\xi^2}{\lambda_1} + \frac{\eta^2}{\lambda_2} = \text{const}$$

ist. Das ist die Gleichung einer Schar ähnlicher Ellipsen.

Die isothermen Linien auf einer solchen Kristallplatte sind also Ellipsen.[1]

126. Dieses Resultat zeigte sich nun durch die Erfahrung vollständig bestätigt. SÉNARMONT[2] gelang es auf einfache Weise die Richtigkeit dieser Ergebnisse auf einen Blick erkennbar zu machen. Er schnitt Kristalle in runde Platten und überzog sie mit einer dünnen Schicht einer Mischung von Wachs und Terpentin. Durch die Mitte steckte er ein silbernes Röhrchen und schickte durch dieses einen heißen Luftstrom. Das Wachs schmolz dann im allgemeinen in Ellipsen fort. Bei isotropen Körpern z. B. Glas und bei regulären Kristallen ergaben sich Kreise. Statt des Wachses hat man andere Mittel angewendet, um die isothermen Figuren zu erhalten. A. M. MAYER[3] bestrich die Platten mit Kupfer-Quecksilber-Doppeljodid, welches die Eigenschaft hat, unter 70° karmoisinrot zu sein, bei 70° aber schokoladenbraun zu werden. So konnte er durch die Färbung die Ellipsen erkennen und auch ihr Achsenverhältnis messen. Später hat RÖNTGEN[4] ein noch einfacheres Verfahren angewendet. Die Platten werden stark behaucht und eine heiße Spitze auf sie aufgesetzt. Der Hauch verdunstet dann und zwar in Ellipsen. Man kann diese dann deutlich sichtbar und meßbar machen, indem man sie mit Lykopodium bestreut und abklopft. Das Pulver bleibt dann nur auf den noch nicht abgedunsteten Stellen haften und bildet eine scharfe elliptische Grenze.[5] VOIGT[6] empfiehlt als besonders vorteilhaft, namentlich wenn man Messungen anstellen will, einen Überzug von Elaidinsäure, der man das Wachsterpentingemisch in Beträgen, die ein Zehntel bis zur Hälfte ihres Volumens betragen können, beimengt.

127. Nach dieser Methode wurden von SÉNARMONT selbst, von TYNDALL[7], V. v. LANG[8], JANNETAZ[9], PAPE[10], RÖNTGEN[11] u. a. eine sehr große Reihe von Kristallen auf ihre Wärmeleitung untersucht und insbesondere der Zusammenhang zwischen kristallographischen, optischen und Wärmeleitungsachsen gesucht. Es zeigte sich, daß diese letzteren Achsen stets mit den optischen zusammenfielen.

---

[1] Weitere Literatur über die Theorie der Wärmeleitung in Kristallen ist folgende: BONNEL, C. R. **27.** 49. 1848. P. BERTRAND, ibid. **27.** 557. 1848. B. MINNIGERODE, Über die Wärmeleitung in Kristallen. Diss Göttingen 1862; N. Jahrb. f. Mineral. **1.** 1. 1886. P. MORIN, C. R. **66.** 1332. 1868. G. A. MOUTIER, Bull. de la Soc. philomath. (7) **8.** 134. 1884. W. THOMSON, Math. and Phys. Paper **1.** 282. 1882. J. BOUSSINESQ, C. R. **65.** 104. 867; **66.** 1194. 1868; Journ. de Math. (Liouville) (2) **14.** 265. 1869. Der Inhalt dieser Arbeiten ist zusammengestellt in T. LIEBISCH, Phys. Kristallographie 1891. — [2] H. DE SÉNARMONT, Ann. Chim. Phys. **21.** 457. 1847; Ann. d. Chemie u. Pharm. **68.** 1847; POGG. Ann. **73.** 191; **74.** 190. 1878; **75.** 50. 482. 1848; **76.** 119. 1849; **80.** 175. 1850. — [3] A. M. MAYER, Phil. Mag. (4) **44.** 1872. — [4] W. C. RÖNTGEN, POGG. Ann. **151.** 152. 1874; GROTHS Ztschr. **3.** 1879. — [5] Eine kleine Abänderung der SÉNARMONTschen Methode s. G. STARKL, Ztschr. f. Kryst. u. Min. **20.** 216. 1892. — [6] W. VOIGT, WIED. Ann. **60.** 350. 1897; **64.** 95. 1898. — [7] J. TYNDALL, Athenäum, p. 1157. 1855. — [8] V. v. LANG, Wien. Ber. **53.** (2) 1866; POGG. Ann. **135.** 29. 1868. — [9] P. JANNETAZ, Ann. Chim. Phys. (4) **29.** 1873; GROTHS Ztschr. **3.** 637. 1879; Journ. de Phys. **5.** 247. 1876; Bull. de soc. géol. de France, (3) **9.** 196. 1881; C. R. **95.** 996. 1882; **114.** 1352. 1892; Physik. Revue **2.** 1892. — [10] C. PAPE, WIED. Ann. **1.** 126. 1877. — [11] W. C. RÖNTGEN, POGG. Ann. **151.** 152. 1874.

Digitized by Google

Man kann durch Platten verschiedener Orientierung ein Ellipsoid konstruieren, welches die Hauptwärmeleitungsachsen als Achsen enthält und die besprochenen Ellipsen als Schnittfiguren ergibt. Bei den quadratischen und hexagonalen Kristallen ist dieses Ellipsoid ein Rotationsellipsoid, wobei bald die Rotationsachse die kleinste (thermisch positive Kristalle), bald die größte ist (thermisch negative Kristalle). Die übrigen Kristallsysteme haben dreiachsige Wärmeleitungsellipsoide. TYNDALL fand, daß beim Gips die Richtung der stärksten Wärmeleitung mit der der schwächsten magnetischen Induktion zusammenfällt. V. v. LANG suchte jedoch vergeblich Beziehungen zwischen thermischen und magnetischen Eigenschaften zu finden.

128. Über das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeit des Wismuts nach verschiedenen Richtungen sind nach einer älteren Arbeit von MATTEUCCI[1] in jüngster Zeit zwei Arbeiten nach der SÉNARMONTschen Methode ausgeführt worden. L. LOWNDS[2] findet für das Verhältnis der Achsen der isothermen Ellipsen

$$\frac{\perp \text{ Hauptachse}}{\parallel \text{ Hauptachse}} = 1{,}19 \quad .$$

Es ist also das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeit $\lambda_a \perp$ Hauptachse, also parallel zur Achse, zu der Wärmeleitungsfähigkeit $\lambda_\gamma \parallel$ Hauptachse

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_\gamma} = (1{,}19)^2 = 1{,}42 \quad .$$

F. L. PERROT[3] findet im Mittel von vier Prismen

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_\gamma} = 1{,}342 \qquad \left(\sqrt{\frac{\lambda_a}{\lambda_\gamma}} = 1{,}16\right) \quad .$$

Das Verhältnis der thermoelektrischen Kräfte $\perp$ und $\parallel$ zwischen 110° und 100° ist bei denselben Prismen im Mittel = 2.

Die Methode von SÉNARMONT läßt sich auch bei Hölzern, die in der Richtung der Fasern eine größere Wärmeleitung haben als senkrecht dazu, ferner bei komprimierten Gläsern und überhaupt bei allen Substanzen anwenden, die in Plattenform zu bringen sind und die die Wärme nach verschiedenen Richtungen verschieden stark leiten. Auf diese Weise hat auch MAGGI magnetisches Eisen untersucht (s. oben Nr. 57).

129. So ausgezeichnet die SÉNARMONTsche Methode zur Demonstration der verschiedenen Wärmeleitungsvermögen nach verschiedenen Richtungen ist, so unterliegt sie doch erheblichen Schwierigkeiten, sobald es sich um genaue Messungen dieses Verhältnisses handelt. Schon daß das Verhältnis der Achsen der Ellipse dem Verhältnis der Wurzeln aus den Leitungsfähigkeiten gleich sind, macht die Bestimmung der letzteren ungenau. Andere Fehlerquellen liegen in der Unvollkommenheit des Experiments. W. VOIGT[4] hat eine Methode entwickelt, welche genaue Messungen gestattet. Bei einem Kristall, bei dem wenigstens eine Symmetrieebene aus der Form angebbar ist, wird eine rechteckige Platte parallel zu dieser Symmetrieebene herausgeschnitten, so daß ihre Kanten $\parallel$ und $\perp$ zu einer beliebig (aber zweckmäßig) zu wählenden Richtung R' sind. Die Platte wird dann in der Mitte durchschnitten und die eine Hälfte um 180° um die Normale zu diesem Schnitte gedreht und die beiden Hälften wieder zusammengekittet. Überzieht man eine solche Zwillingsplatte mit dem Wachsterpentingemisch oder besser mit Elaidinsäure (s. oben Nr. 126), und führt man von einer der

[1] C. MATTEUCCI, Ann. Chim. Phys. **43**. 469. 1855. — [2] L. LOWNDS, Phil. Mag. (6) **5**. 152. 1903. — [3] F. L. PERROT, C. R. **136**. 1296. 1903. — [4] W. VOIGT, WIED. Ann. **60**. 395. 1897.

Digitized by Google

Seiten der Platte aus einen Wärmestrom durch dieselbe, so müssen die Isothermen an der Schnittfläche unter einem Winkel ω zusammenstoßen, den man mißt, und aus dem man, wenn man verschieden orientierte Platten anwendet, die relativen Leitfähigkeiten bestimmen kann. Die Ausführung der Methode ist bisher nur für Kristalle publiziert, bei denen die Frage nach der Existenz der rotatorischen Koeffizienten geprüft werden konnte (s. oben Nr. 124).

C. Absolute Messungen.

130. Während die SÉNARMONTsche Methode nur die Verhältnisse der Achsen der Ellipse zu messen gestattet, sind absolute Bestimmungen nach dieser Methode nicht auszuführen. Die Verhältnisse der Ellipsenachsen sind gleich den Verhältnissen der Quadratwurzeln aus den Wärmeleitungsfähigkeiten.

Eine Methode, die absolute Werte hätte ergeben können, wurde zuerst von PFAFF[1] angewandt. Er schnitt aus Kristallen Würfel, deren Kanten der einen oder anderen kristallographischen Achse parallel waren, und bestimmte direkt die Wärmeleitung nach verschiedenen Richtungen, indem er, wie PÉCLET (s. oben) Wärme durch die Würfel hindurchgehen ließ und die Temperaturerhöhung maß.

Die ersten Messungen über die absoluten Werte von λ für Kristalle rühren von TUCHSCHMIDT[2] her, der nach der Methode, die H. F. WEBER für Flüssigkeiten angewendet hatte, die Wärmeleitung in Kristallen von Quarz, Kalkspat und Steinsalz bestimmte, indem er drei Platten so schnitt, daß der Wärmestrom 1. in der Richtung der Achse, 2. unter 45^0 gegen die Achse und 3. senkrecht zur Achse durch den Kristall ging. So fand er:

	Quarz	Kalkspat	
1.	$\lambda = 0{,}02627$	$\lambda = 0{,}00960$	
2.	$\lambda = 0{,}0212$	$\lambda = 0{,}00863$	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
3.	$\lambda = 0{,}01597$	$\lambda = 0{,}00787$	

Für Steinsalz fand er $\lambda = 0{,}01$.

Vergleiche der TUCHSCHMIDschen Beobachtungen mit der Theorie hat SORET[3] angestellt.

Weitere absolute Bestimmungen hat LEES[4] ausgeführt, nach der von LODGE[5] angegebenen „Methode des geteilten Stabes" (s. oben). Er fand folgende Werte:

	λ		λ
Steinsalz	0,0133	Kalkspat ‖ Achse	0,0100
Quarz ‖ Achse	0,0299	Kalkspat ⊥ Achse	0,0084
Quarz ⊥ Achse	0,0158	Glimmer ⊥ Spaltungsfläche	0,0018

Auch R. WEBER[6] fand nach der oben (Nr. 111) angegebenen Methode für Steinsalz einen ähnlichen Wert:

$$\text{Steinsalz} \quad \lambda = 0{,}0137\,(1 - 0{,}0044\,t) \quad .$$

Für natürlichen Gips fand er (ohne Angabe der Richtung):

$$\text{Gips} \quad \lambda = 0{,}0031$$

und für Quarz, auch ohne Angabe der Richtung:

$$\text{Quarz} \quad \lambda = 0{,}01576\,(1 - 0{,}0019\,t) \quad .$$

[1] F. PFAFF, POGG. Ann. **113**. 80. 1860. — [2] TUCHSCHMID, Das innere Wärmeleitungsvermögen von Quarz, Kalkspat und Steinsalz. Aarau 1883; s. Beibl **8**. 490. 1884. — [3] CH. SORET, C. R. **114**. 535. 1892. — [4] CH. LEES, Phil. Trans. **183**. A. 481. 1892. — [5] O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) **5**. 110. 1878. — [6] R. WEBER, Bull. Soc. Scienc. Nat. Neuchatel **23**. 1. 1895; Beibl. **20**. 684. 1896.

Digitized by Google

D. Wärmeleitung des Turmalins.

131. Theoretische Überlegungen über die pyroelektrischen Eigenschaften des Turmalins hatten S. P. THOMPSON und LODGE[1] auf die Vermutung geführt, daß Turmalin in der Richtung seiner Hauptachse die Wärme verschieden gut leite, je nachdem sie in der einen oder anderen Richtung durch den Kristall hindurchgehe, daß also der Kristall eine unilaterale Wärmeleitung besitze. Versuche mittels der SÉNARMONTschen Methode, bei denen der Kristall parallel der Achse geschnitten war, schienen diese Vermutung zu bestätigen, indem die in Richtung der Hauptachse verlaufende Wärmeleitungsachse nach der einen Richtung größere Längen hatte, als nach der anderen. STENGER[2] hat indes diese Frage direkt untersucht, indem er eine Kristallplatte, senkrecht zur Achse geschnitten, mit der einen Fläche auf Eis brachte und den Verlauf des Temperaturabfalls an der anderen Fläche durch Thermoelemente maß. Je nachdem nun der Wärmestrom in der einen oder in der anderen Richtung durch die Platte ging, sollte eine Änderung dieses Verlaufs stattfinden. Das war aber nicht der Fall. Der Turmalin leitet also nicht unilateral.

E. Tabellen über die Wärmeleitung in Kristallen.

Optisch einachsige Kristalle, deren große Achse der Wärmeleitungsfähigkeit parallel zu ihrer Basis ist.

132. Es sei λ_γ die Wärmeleitungsfähigkeit in Richtung der Hauptachse,
„ λ_α „ „ „ der Basis.

Name des Kristalls	Kristallsystem	$\sqrt{\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\gamma}}$
Graphit	rhomboedrisch	ca. 2
Antimon	„	1,591
Wismut	„	stark elliptisch
Wismuttellurblende	„	1,16—1,19
Pyrit	„	1,07
Molybdänglanz	„	stark elliptisch
Silberglanz	„	1,11
Oligist	„	1,11
Ilmenit	„	ca. 1,11
Zinkspat	„	sehr elliptisch
Eudialyt	„	1,13
Pennin	„	1,16
Diallag	„	sehr elliptisch
Dolomit	„	1,05
Giobertit	„	1,05
Mesitin	„	1,06
Eisenspat	„	1,06
Smithsonit	„	sehr elliptisch
Parisit	„	1,12
Turmalin	„	1,15—1,17
Anatas	quadratisch	1,34
Apophyllit	„	sehr stark elliptisch
Matlochit	„	stark elliptisch

[1] S. P. THOMPSON u. O. LODGE, Phil. Mag. (5) **8.** 18. 1879. — [2] F. STENGER, WIED. Ann. **22.** 525. 1874.

Digitized by Google

Optisch einachsige Kristalle, deren große Achse der Wärmeleitungsfähigkeit parallel zur Hauptachse ist.

Es sei λ_γ die Wärmeleitungsfähigkeit in Richtung der Hauptachse,
„ λ_α „ „ „ der Basis.

Name des Kristalls	Kristallsystem	$\sqrt{\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\gamma}}$
Tellur	hexagonal	0,81
Zinnober	rhomboedrisch	0,85
Quarz	„	0,762
Phenakit	„	0,96
Chabasit	„	merklich elliptisch
Troostit	„	0,854
Pyromorphit	„	0,973
Kalkstein	„	0,915
Dioptas	„	?
Korund	„	0,92
Smaragd	hexagonal	0,9
Nephelin	„	nicht elliptisch
Kassiterit	quadratisch	0,79
Rutil	„	0,8
Kalomel	„	0,77
Zirkon	„	0,9
Paranthin	„	0,845
Idokras	„	0,95
Scheelit	„	0,95
Wulfenit	„	nicht elliptisch
Phosgenit	„	„

Kristalle ohne Achse der Isotropie.

Es sei α die Symmetrieachse (100), β die Symmetrieachse (010), γ die Symmetrieachse (001). Dann ist:

Name des Kristalls	Kristallsystem	$\sqrt{\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\gamma}}$	$\sqrt{\frac{\lambda_\beta}{\lambda_\gamma}}$
Baryt	rhombisch	1,064	1,027
Cölestin	„	1,037	1,083
Anhydrid	„	0,971	0,943
Staurolith	„	0,971	0,901
Lievrit	„	1,155	1,005
Tremolit	monoklin	0,6	0,754
Hornblende	„	0,706	0,8
Epidot	„	0,634	1,088
Orthoklas	„	0,794	0,951
Gips	„	0,8	0,65

VII. Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

A. Methoden.

133. Bei der Untersuchung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten ist die erste Aufgabe, die Strömungen innerhalb der Flüssigkeiten, durch welche Wärme transportiert wird, zu vermeiden. Ferner müssen ja im allgemeinen die Flüssigkeiten von Wänden aus Metall oder anderen Stoffen begrenzt sein, und soweit diese nicht zur Wärmezufuhr oder -abfuhr benutzt werden, also auf konstanter

Digitized by Google

Temperatur erhalten werden, geht durch sie auch die Wärmeleitung vor sich und modifiziert den in der Flüssigkeit stattfindenden Vorgang. Endlich sind die Flüssigkeiten zum Teil diatherman (s. Strahlung), und es muß also der Effekt der Wärmeübertragung durch Strahlung abgezogen werden, um den durch Leitung hervorgebrachten allein zu ermitteln. Aus diesen Gründen ist die Bestimmung von absoluten oder relativen Zahlen für die Wärmeleitung von Flüssigkeiten eine schwere, und es liegen bisher nur wenig übereinstimmende Angaben vor.[1]

134. Nach vorhergehenden, rein qualitativen Versuchen von RUMFORD, TH. THOMSON, NICHOLSON, PICTET, MURRAY machte zuerst DESPRETZ[2] quantitative Messungen. Er suchte nämlich λ für Flüssigkeiten ebenso zu bestimmen, wie für Stäbe. Er brachte die Flüssigkeiten in zylinderförmige Gefäße von Holz, erwärmte sie von oben durch den Boden eines Kupferkessels, der mit warmem Wasser gefüllt war, und wartete den stationären Zustand ab. Durch die Zylinderwand waren horizontal Thermometer in die Flüssigkeit hineingesteckt, je im Abstand von 4,5 cm. Der Gang der Temperaturen von oben nach unten wurde gemessen und daraus, wie oben angegeben, das Verhältnis λ/h ermittelt. Diese Methode, die man als Säulenmethode bezeichnen kann, die später von PAALZOW[3] auch zu einigen qualitativen Messungen benuzt wurde, kann direkt keine exakten Resultate geben, da das Holz die Wärme ebenfalls leitet und so ein mittlerer Zustand der Temperaturverteilung entsteht, der nicht von dem λ der Flüssigkeit allein abhängt.[4]

135. GUTHRIE[5] gab dann eine Methode an, die im Prinzip der PÉCLETschen für feste Körper entspricht, und die, richtig verwertet, gute Resultate geben muß. Er selbst jedoch interpretierte seine Resultate falsch. Er konstruierte einen Apparat, Diathermometer genannt, um rasch die relative Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten zu bestimmen. Zwei Hohlkegel von Messing wurden so gestellt, daß die Spitze des einen nach oben, die des anderen nach unten zeigte, und zwischen den Grundflächen ein kleiner, meßbarer Abstand war, in den die Flüssigkeiten ohne feste Randbegrenzung gebracht wurden. In den oberen Kegel wurde Wasser von bestimmter Temperatur gebracht, der untere Kegel diente als Luftthermometer, indem in seine Spitze ein U-förmiges Glasrohr eingekittet war, das Wasser enthielt. Infolge des Durchgangs der Wärme von oben nach unten fand eine Erwärmung der Luft im unteren Kegel statt, die Wasserkuppe wurde deprimiert und die Depression in gleichen Zeiten bei verschiedenen Flüssigkeiten gemessen. Die Zahlen jedoch, die GUTHRIE ableitet, haben keinen Wert für die Bestimmung von λ, nicht einmal als Relativzahlen für verschiedene Flüssigkeiten, da er die Theorie der Versuche falsch in Anwendung brachte. Die Flüssigkeit ist bei GUTHRIE in Form einer dünnen Lamelle eingeführt, man kann daher diese Methode, die später verbessert wurde, als Lamellenmethode bezeichnen.

136. Die ersten absoluten Zahlen für λ von Flüssigkeiten gab LUNDQUIST[6], welcher die Säulenmethode anwendete, aber bei ihr die oben angeführte ÅNGSTRÖMsche Methode der periodischen Erwärmung und Abkühlung anwendete, wobei er die Flüssigkeiten in Glaszylinder einschloß. Er fand so — die Temperaturen waren durch Thermometer gemessen — für die Temperatur 40°:

---

[1] Einen Vorlesungsversuch über die geringe Wärmeleitung des Wassers gibt H. LOHMANN, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **14.** 167. 1901. — [2] B. DESPRETZ, POGG. Ann. **46.** 340. 1839; C. R. **7.** 933. 1838; Ann. Chim. Phys. **61.** 206. 1839. — [3] A. PAALZOW, POGG. Ann. **134.** 618. 1868. — [4] B. DESPRETZ (ibid. **142.** 626. 1872), glaubte auch nach seiner Methode zeigen zu können, daß an der Grundfläche von zwei übereinander geschichteten Flüssigkeiten (Wasser und Nitrobenzol) ein Temperatursprung stattfindet. (Die Versuche, 1861 angestellt, sind posthum veröffentlicht.) — [5] F. GUTHRIE, Phil. Trans. **159.** 637. 1869. — [6] LUNDQUIST, Upsala Universitets Arskrift, p. 1. 1869.

Digitized by Google

Name der Substanz	Dichte	λ	
Wasser		0,001555	
$ZnSO_4$-Lösung I . .	(ϱ = 1,237)	0,001648	
$ZnSO_4$-Lösung II . .	(ϱ = 1,252)	0,001582	
$ZnSO_4$-Lösung III . .	(ϱ = 1,382)	0,001582	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
ClNa-Lösung	(ϱ = 1,178)	0,001492	
H_2SO_4-Lösung I . .	(ϱ = 1,123)	0,001500	
H_2SO_4-Lösung II . .	(ϱ = 1,207)	0,001447	
H_2SO_4-Lösung III . .	(ϱ = 1,372)	0,001257	

137. Winkelmann[1] benutzte fünf Jahre später eine neue Methode für diese Untersuchungen, Er füllte die Flüssigkeit in den Hohlraum zwischen zwei konzentrischen Messingzylindern, von denen der innere als Luftthermometer diente. Von ihm aus führte eine Glasröhre, an der der Deckel des äußeren Zylinders angekittet war, nach außen und tauchte nach zweimaliger Umbiegung in ein Quecksilbergefäß. Der ganze Apparat wurde in Eis getaucht und die allmählich durch die Flüssigkeit von innen nach außen gehende Wärme zeigte sich an der Temperaturerniedrigung der Luft im inneren Zylinder an, durch deren Abkühlung das Quecksilber in der Glasröhre allmählich in die Höhe stieg. Der zeitliche Verlauf dieser Abkühlung wurde gemessen. Damit die äußere Oberfläche stets die Temperatur 0^0 habe, ohne stagnierende Schichten (s. o.), wurde sie permanent durch einen Rührapparat abgebürstet. Trotzdem der Raum zwischen den Zylindern eng war (zwischen 0,205 und 0,4952 cm) mußten dabei doch Strömungen auftreten.[2] Infolgedessen ergaben sich die Werte von λ für die verschiedenen Zylinder verschieden. Den wahren Werten am nächsten kommen die aus den Versuchen mit dem kleinsten Zwischenraume abgeleiteten Werte, und sie ergaben für die Temperatur von etwa 15^0

	λ	
Wasser	0,001040	
Cl·K-Lösung (20 %) . . .	0,001115	
ClN-Lösung ($33^1/_3$ %) . .	0,001085	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
Alkohol	0,000491	
Schwefelkohlenstoff . . .	0,000595	
Glyzerin	0,000674	

Dieselbe Methode wendete Beetz[3] später an, um nur die relativen Werte von λ zu bestimmen. Sein Apparat bestand aus zwei ineinander befestigten Glaszylindern mit 2 mm Zwischenraum, in welchem die Flüssigkeiten sich befanden. In den inneren Zylinder war Quecksilber gebracht, dessen Temperaturveränderung durch ein Thermometer gemessen wurde. Der ganze Apparat wurde in ein Bad von konstanter Temperatur gesenkt und nun die Zeiten bestimmt, in welchen das innere Quecksilber sich um je 2^0 abkühlte oder erwärmte. Beetz hat eine sehr große Menge von Flüssigkeiten untersucht, seine Resultate aber, wie H. F. Weber zeigte, ungenügend berechnet, so daß aus ihnen keine Schlüsse zu ziehen sind.

138. Erst H. F. Weber[4] brachte in diese Fragen durch Versuche und Kritik einigermaßen sichere Resultate, indem er die Lamellenmethode sorgfältig ausarbeitete. Er füllte die Flüssigkeiten in den engen Zwischenraum zwischen zwei kreisförmigen Kupferplatten, die durch einige Glasstückchen getrennt waren. Die untere Kupferfläche wurde in einem bestimmten Moment mit schmelzendem Eis in Berührung gebracht und die allmähliche Abkühlung der oberen Kupferplatte

[1] A. Winkelmann, Pogg. Ann. **153**. 481. 1874. — [2] H. F. Weber, Wied. Ann. **10**. 103. 1880. A Winkelmann, ibid. **10**. 668. 1880. H. F. Weber, ibid. **11**. 345. 1880. A. Oberbeck, ibid. **7**. 271. 1879; **11**. 1039. 1880. — [3] W. Beetz, ibid. **8**. 435. 1879. — [4] H. F. Weber, ibid. **10**. 103. 1880; Berl. Akademieber. 1885.

Digitized by Google

durch ein eingelötetes Thermoelement gemessen. Der freie Rand der Flüssigkeiten und Kupferplatte strahlte Wärme gegen eine auf 0^0 abgekühlte Kappe aus. Nach Bestimmung von h konnte er so die Werte von λ finden. Nach dieser Methode untersuchte er 50 Flüssigkeiten. Es ergab sich, daß die Wärmeleitungsfähigkeit mit wachsender Temperatur steigt (umgekehrt, wie bei Metallen). Seine Resultate sind am Schlusse zusammengestellt. Die Berechnung der Resultate ist von LORBERG[1] exakter durchgeführt worden, als es von WEBER selbst geschehen ist.

139. CHRISTIANSEN[2] hat die Lamellenmethode in der Weise modifiziert, daß man mit ihr leicht das relative Leitungsvermögen verschiedener Körper, fester, flüssiger, gasförmiger bestimmen kann. Drei gleiche runde Kupferplatten von 13,13 cm Radius und 0,9 cm Dicke werden übereinandergelegt und durch ganz kleine Glasstückchen voneinander getrennt. In die zylindrische Seitenfläche jeder Platte sind Löcher zur Aufnahme von horizontalliegenden Thermometern gebohrt. Das Plattensystem (Leitungssäule) wird mit der untersten Platte III auf ein Messinggefäß gesetzt, das durch einen Strom kaltes Wasser abgekühlt wird. Auf die oberste Platte I wird ein anderes Gefäß gesetzt, durch das ein Strom warmen Wassers geleitet wird. Die beiden Zwischenräume werden durch diejenigen Substanzen ausgefüllt, deren relative Leitungsfähigkeit man messen will. Das System nimmt rasch den stationären Zustand an und es werden die Temperaturen $\vartheta_1\ \vartheta_2\ \vartheta_3$ der drei Platten gemessen. Vernachlässigt man zuerst die äußere Wärmeleitung und bezeichnet man die Dicken der beiden Zwischenräume mit $e_1\ e_2$, die Leitungsfähigkeiten der beiden Substanzen mit λ_1 und λ_2, mit S die Grundfläche jeder Platte, so ist

$$S\lambda_1 \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e_1} = S\lambda_2 \frac{\vartheta_2 - \vartheta_3}{e_2} \quad ,$$

also

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{e_1}{e_2} \frac{\vartheta_2 - \vartheta_3}{\vartheta_0 - \vartheta_2} \quad .$$

Die Korrekturen, die an dieser Gleichung angebracht werden müssen, sind in der Arbeit von CHRISTIANSEN und einer von WINKELMANN[3] ausführlich angegeben. CHRISTIANSEN fand so das relative Leitungsvermögen folgender Flüssigkeiten gegen Luft (für etwa 20^0)

Wasser	21,09	Olivenöl	6,77
Alkohol	7,82	Zitronenöl	6,77
Glyzerin	12,64		

140. Eine abweichende Methode, um λ für verschiedene Flüssigkeiten absolut zu bestimmen, hat GRAETZ[4] angegeben und benutzt. Die Flüssigkeiten flossen unter konstantem Drucke durch eine kapillare Röhre aus Messing oder Platin, deren Mantel auf konstanter Temperatur ϑ_0 gehalten wurde (durch strömendes Wasser und Abbürsten). Die Eintrittstemperatur ϑ_1 wurde durch ein Thermometer gemessen, die Austrittstemperatur U bei stationärem Zustand ebenfalls und zugleich das Gewicht der in bestimmter Zeit ausfließenden Flüssigkeit oder auch die Zeit, in der bestimmte Volumina ausflossen, gemessen. Daraus bestimmte sich a^2 nach der Formel

$$a^2 = \frac{2\,W}{\mu^2 \pi l} \log \mathrm{nat} \left(p \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{U - \vartheta_0} \right) \quad .$$

---

[1] H. LORBERG, WIED. Ann. **14**. 291. 1881. — [2] C. CHRISTIANSEN, ibid. **14**. 23. 1881. S. auch R. WACHSMUTH, Phys. Ztschr. **3**. 79. 1901. — [3] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **29**. 68. 1886. — [4] L. GRAETZ, ibid. **18**. 79. 1883; **25**. 337. 1885.

Digitized by Google

Darin war W das pro Sekunde ausfließende Volumen der Flüssigkeit, l die Länge der Röhre, μ und p waren Konstanten, nämlich $\mu = 2{,}7048$, $p = 0{,}81747$.

Es wurden untersucht Alkohol, Glyzerin, Terpentinöl, Äther, ClNa-Lösung $KClO_3$-Lösung, Schwefelkohlenstoff, Petroleum. Für alle Substanzen ergab sich eine Zunahme von λ mit steigender Temperatur zwischen $^1/_2$ und $1\,^0/_0$ pro Grad, was auch H. F. WEBER gefunden hatte. Die Zahlen sind in der Tabelle weiter unten angegeben.

141. Als allgemeines Resultat ergab sich zunächst aus den Versuchen von WEBER und GRAETZ, daß zwar λ für die verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden ist, daß aber a^2, die Temperaturleitungsfähigkeit, nur innerhalb enger Grenzen schwankt, nämlich für die angeführten Substanzen nur zwischen

$$0{,}000848 \text{ und } 0{,}00119 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right) .$$

Aus seinen Zahlen schloß WEBER weiter, daß a^2 für die verschiedenen Flüssigkeiten umgekehrt proportional ist dem mittleren Abstand zweier Flüssigkeitsmoleküle, worunter er die Größe versteht $\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$ (m = Molekulargewicht, ϱ = Dichte der Substanz). VAN AUBEL[1] zeigte indessen, daß dieses Gesetz versagt, wenn man die Messungen von LEES (s. unten) zugrunde legt.

142. In den folgenden Untersuchungen über die Wärmeleitung der Flüssigkeiten wurden keine prinzipiell neuen Methoden mehr benutzt, sondern die angegebenen nur in einigen Punkten verändert.[2] Zunächst wendete CHREE[3] die Methode von DESPRETZ an, wobei er aber nicht Thermometer zur Temperaturmessung verwandte, sondern vielmehr 2,6 cm unter der Oberfläche der Flüssigkeit einen Platindraht ausspannte aus dessen elektrischen Widerstandsänderungen er den Verlauf der Temperatur bestimmte. Sein Resultat für Wasser ist folgendes

$$\lambda = 0{,}00124 \text{ bei } 18^0 \quad , \quad \lambda = 0{,}00136 \text{ bei } 19{,}5^0 .$$

143. G. JÄGER[4] wendete die Methode von CHRISTIANSEN an, um λ für Salzlösungen zu bestimmen, wobei er aber statt der Thermometer vielmehr Thermoelemente zur Temperaturmessung benutzte. Seine Resultate sind alle auf Wasser = 100 bezogen und zeigen, daß sämtliche Salzlösungen ein kleineres Wärmeleitungsvermögen haben als Wasser.[5]

Auch P. DE HEEN[6], der eine Reihe von homologen Flüssigkeiten untersuchte, wendete die Methode von CHRISTIANSEN, etwas modifiziert an, und bestimmte das relative Leitungsvermögen der Flüssigkeiten gegen Wasser.

144. WACHSMUTH[7] hat zunächst eine Untersuchung darüber angestellt, ob bei der Säulenmethode und bei der Lamellenmethode Strömungen der Flüssigkeit

---

[1] E. VAN AUBEL, OSTWALDS Ztschr. **28**. 336. 1899. — [2] Die Versuche von S. F. BOTTOMLEY (Proc. Roy. Soc. **28**. 462. 1879; **31**. 300. 1881; Phil. Trans. **2**. 537. 1881) scheinen Fehler zu enthalten. — [3] C. CHREE, Phil. Mag. (5) **24**. 1. 1887; Proc. Roy. Soc. **42**. 300. 1887; **43**. 30. 1887. — [4] G. JÄGER, Wien. Ber. **99**. 245. 1890. — [5] Ist λ' das Wärmeleitungsvermögen des Wassers, λ das der Lösung, die p Gewichtsprozente Satz enthält, so ist

$$\lambda = \lambda'(1 - a p) \quad ,$$

wo a eine für das Salz charakteristische Konstante ist. Wenn man nach G. BREDIG (Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 545. 1897) die Gleichung

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = 1 - a p \quad ,$$

auch gleiche Prozentgehalte etwa $p = 100$ (!) bezogen, mit dem Äquivalentgewicht multipliziert, so erhält man eine Größe $\nu = m\lambda/\lambda'$, welche additive Eigenschaften besitzen soll. — [6] P. DE HEEN, Bull. Ass. Belg. (3) **18**. 192. 1889. — [7] R. WACHSMUTH, WIED. Ann. **48**. 158. 1893.

Digitized by Google

vermieden sind. Er fand, daß die Säulenmethode von solchen Strömungen nicht frei ist, wohl aber die Lamellenmethode in der Form, wie sie WEBER benutzt hat. Er untersuchte dann mit der WEBERschen Methode bei verschiedenen Dicken der Lamelle die Wärmeleitung des Wassers und den Einfluß, den ein Zusatz von Gelatine auf dieselbe ausübt. Dieser Einfluß ist sehr gering, während auf die Zähigkeit ein solcher Zusatz sehr großen Einfluß hat. Für Wasser bei 4,10 fand WACHSMUTH

$$\lambda = 0{,}001294 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}} \quad .$$

Außerdem bestimmte er noch die Wärmeleitung von 10 Ölen und Balsamen nach derselben Methode, deren Werte in den weiter unten folgenden Tabellen angegeben sind.

145. MILNER und CHATTOCK[1] haben für Wasser die Wärmeleitung auf das Genaueste mit allen Korrektionen bestimmt, wobei sie elektrische Heizung benutzten und fanden für 20° den Wert

$$\lambda = 0{,}001433 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}} \quad .$$

146. Die Lamellenmethode wurde von LEES[2] in verschiedenfacher Weise abgeändert. So wie für die Untersuchung schlechtleitender fester Körper (oben Nr. 91), so auch für die von Flüssigkeiten sucht er den stationären Temperaturzustand eines Plattensystems zu bestimmen, in dem einerseits in einer Platte durch elektrische Heizung fortwährend Wärme erzeugt wird und in dem andererseits, diese Wärme, nachdem sie die zu untersuchende Lamelle der Flüssigkeit durchsetzt hat, in ein Luftbad ausgestrahlt wird. Die Flüssigkeiten wurden dabei von einem flachen Ebonitring begrenzt.

Vier reine Flüssigkeiten wurden untersucht, wobei zugleich der Temperaturkoeffizient bestimmt wurde. Es ergab sich λ in C.G.S. für 25°, und die prozentische Zunahme α von λ pro Grad zwischen 25 und 45° folgendermaßen:

	λ	α
Wasser	0,00136	– 0,0055 %
Glyzerin	0,00068	– 0,0044
Methylalkohol . . .	0,00048	– 0,0031
Äthylalkohol	0,00043	– 0,0058

Weitere Resultate über gemischte Flüssigkeiten s. Nr. 149.

147. R. WEBER[3] hat die Säulenmethode, besser die Methode der unbegrenzten Mauer für Flüssigkeiten möglichst vollständig zu realisieren gesucht, wobei er die durch die Mauer hindurchgehende Wärme durch elektrische Heizung erzeugte. Aus seinen Versuchen ergaben sich folgende Zahlen

	λ $\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$	Mitteltemp.
Wasser	0,00131	23°
Glyzerin	0,000656	23
Petroleum . . .	0,000382	23
Paraffinöl . . .	0,000346	23

In derselben Weise untersuchte er noch festes Paraffin und Quecksilber, für welche die Zahlen oben (Nr. 89 und Nr. 53) angegeben sind.

---

[1] S. R. MILNER u. A. P. CHATTOCK, Phil. Mag. (5) **48.** 46. 1899. — [2] CH. LEES, Phil. Trans. (A) **191.** 399. 1898. — [3] R. WEBER, DRUDES Ann. **11.** 1047. 1903.

Digitized by Google

B. Wärmeleitung gemischter Flüssigkeiten.

148. HENNEBERG[1] untersuchte nach der Methode von CHRISTIANSEN das Wärmeleitungsvermögen von Mischungen von Alkohol und Wasser, indem er die Werte von λ bezogen auf Luft von 0^0 als Einheit bestimmte. Bedeutet p die Zahl der Gewichtsprozente Alkohol in der Mischung und λ' die relative Wärmeleitung, so sind seine Resultate folgende

$p =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\lambda' =$	21,97	19,99	17,88	16,07	13,97	11,49	10,45	9,16	8,24	7,04	6,61.

149. Eine Reihe von Flüssigkeitsgemischen hat auch LEES[2] mit seiner oben Nr. 146 angegebenen Methode untersucht, nämlich Mischungen von

Glyzerin und Wasser
Äthylalkohol und Wasser
Methylalkohol und Wasser
Essigsäure und Wasser
Glyzerin und Äthylalkohol
Methylalkohol und Äthylalkohol
Zucker und Wasser
Ammoniakwasser

Die Resultate bei Äthylalkohol und Wasser stimmen gut mit denen von HENNEBERG überein. Die Wärmeleitung der Lösungen von Zucker in Wasser ist identisch mit den entsprechenden der Mischungen von Glyzerin und Wasser.

Mischungen von 50 Gewichtsprozenten beider Substanzen haben folgende Werte von λ bei 25^0 und die prozentische Zunahme α von λ pro Grad zwischen 25 und 45^0.

	λ	α
Glyzerin und Wasser . . .	0,00103	– 0,0063 %
Essigsäure und Wasser . .	0,00085	– 0,0058
Äthylalkohol und Wasser . .	0,00080	– 0,0068
Glyzerin und Äthylalkohol .	0,00050	– 0,0050

150. Um die Wärmeleitung einer Mischung λ aus den Bestandteilen λ_1 und λ_2 und den Prozentgehalten p_1 und p_2 zu bestimmen, reicht die Mischungsregel im allgemeinen nicht aus, wenn man λ oder $1/\lambda$ oder $\log\lambda$ nach ihr berechnen will, also etwa setzt

$$\lambda = \frac{p_1\lambda_1 + p_2\lambda_2}{p_1 + p_2} \quad \text{oder} \quad \log\lambda = \frac{p_1\log\lambda_1 + p_2\log\lambda_2}{p_1 + p_2} .$$

Wohl aber findet man bei einigen Mischungen (Wasser und Essigsäure, Wasser und Alkohol, Wasser und Glyzerin, Wasser und Methylalkohol u. s. w.) wie LEES[3] zeigte, eine Darstellung der Beobachtungen durch

$$\lambda^n = \frac{p_1\lambda_1^n + p_2\lambda_2^n}{p_1 + p_2} ,$$

wo n eine jedesmal zu bestimmende Zahl ist.

C. Änderung der Wärmeleitungsfähigkeit beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand.

151. Ob die Wärmeleitungsfähigkeit beim Übergang einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand sich sprungweise ändert, oder stetig, hat BARUS[4] am Thymol untersucht. Er wendete die Methode von H. F. WEBER, zweckmäßig modifiziert, an und bestimmte bei Temperaturen von 9 bis 14^0 die Wärme-

[1] H. HENNEBERG, WIED. Ann. **36**. 146. 1882. — [2] CH. H. LEES, Phil. Trans. (A) **191**. 399. 1898. — [3] CH. H. LEES, Phil. Mag. (5) **49**. 281. 1900. — [4] C. BARUS, SILL. Journ. (3) **44**. 15. 1892; Phys. Rev. **2**. 326. 1892.

Digitized by Google

leitung des festen und bei Temperaturen zwischen 10 und 17,5° die des flüssigen Thymols. Er erhielt so für

$$\begin{array}{ll} \text{festes Thymol bei } 12^0 & \lambda = 0{,}000359 \\ \text{flüssiges Thymol bei } 13^0 & \lambda = 0{,}000313 \end{array} \left(\frac{g}{sec \cdot cm}\right) .$$

Geht also Thymol bei ca. 13° aus dem flüssigen in den festen Zustand über, so wächst die Wärmeleitungsfähigkeit um 0,000046 Einheiten, d. h. bezogen auf die Wärmeleitungsfähigkeit im festen Zustand um 13 %. Da die Dichte und spezifische Wärme des Thymols im festen und flüssigen Zustand vom Verfasser auch bestimmt sind, nämlich

für festes Thymol $c = 0{,}311\,(1 + 0{,}00302\,\vartheta)$

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{0{,}9631}{1 - (0{,}002456 + 2\,\vartheta)\,\vartheta} ,$$

für flüssiges Thymol $c = 0{,}447\,(1 + 0{,}00283\,\vartheta)$

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1{,}00113}{1 - (0{,}0007600 + 2\,\vartheta)\,\vartheta} ,$$

so läßt sich auch die Temperaturleitungsfähigkeit a^2 bestimmen. Sie ergibt sich

$$\begin{array}{ll} \text{für festes Thymol bei } 12^0 & a^2 = 0{,}001077 \\ \text{für flüssiges Thymol bei } 13^0 & a^2 = 0{,}000691 \end{array} ,$$

so daß a^2 beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand um 36 % zunimmt.

LEES[1] findet nach seiner oben Nr. 146 angegebenen Methode, daß $Na_2HPO_3 + 12\,H_2O$, ferner Paratoluidin und Naphtylamin keine plötzliche Änderung von λ beim Schmelzen zeigen. Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,H_2O$) zeigt dagegen eine Zunahme von 20 % beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand. Indes ist dieses Salz wegen seiner Hyroskopie wenig geeignet, um sichere Aussagen zu machen.

E. v. AUBEL[2] berechnet aus Versuchen von H. F. WEBER und STRAUSS, daß beim Wasser die Wärmeleitung beim Übergang von Wasser zu Eis stark abnehmen muß.

D. Tabellen über die Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

I. Alkohole.

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
Methylalkohol . .	9—15°	0,000495	H. F. WEBER 138
„ . .	18	0,000577	CHREE 142
„ . .	19,5	0,000590	CHREE 142
„ . .	25	0,00048	LEES 146
„ . .	—	(27,34 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Äthylalkohol . .	15	0,000491	WINKELMANN 137
„ . .	9—15	0,000423	H. F. WEBER 138
„ . .	17	0,000504	GRAETZ 140
„ . .	25	0,00043	LEES 146
„ . .	—	(24,16 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Propylalkohol . .	9—15	0,000378	H. F. WEBER 138
Isobutylalkohol .	9—15	0,000340	H. F. WEBER 138
Isoamylalkohol .	9—15	0,000327	H. F. WEBER 138
„ .	—	(18,55 für H_2O = 100)	DE HEEN 143

[1] CH. H. LEES, Phil. Trans. **191.** 428. 1898. — [2] E. v. AUBEL, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 563.

Digitized by Google

II. Fettsäuren.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	Beobachter
Ameisensäure	9—15°	0,000648	H. F. WEBER 138
Essigsäure	9—15	0,000472	"
Propionsäure	9—15	0,000390	"
N-Buttersäure	9—15	0,000360	"
Isobuttersäure	9—15	0,000340	"
N-Valeriansäure	9—15	0,000326	"
Isovaleriansäure	9—15	0,000311	"
Isocapronsäure	9—15	0,000258	"

III. Ester.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	Beobachter
Äthylformiat	9—15°	0,000378	H. F. WEBER 138
Propylformiat	9—15	0,000357	H. F. WEBER 138
Methylacetat	9—15	0,000385	H. F. WEBER 138
"	—	(22,06 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Äthylacetat	9—15	0,000348	H. F. WEBER 138
"	—	(22,00 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Propylacetat	9—15	0,000327	H. F. WEBER 138
Amylacetat	9—15	0,000301	H. F. WEBER 138
"	—	(10,98 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Methylbutirat	9—15	0,000315	H. F. WEBER 138
Äthylbutirat	9—15	0,000318	H. F. WEBER 138
Methylvalerat	9—15	0,000315	H. F. WEBER 138
"	—	(17,63 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Äthylvalerat	9—15	0,000303	H. F. WEBER 138
"	—	(17,34 für H_2O = 100)	DE HEEN 143
Amylvalerat	—	(16,37 für H_2O = 100)	DE HEEN 143

IV. Chlorderivate der Fettkörper.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	Beobachter
Propylchlorid	9—15°	0,000283	H. F. WEBER 138
Isobutylchlorid	9—15	0,000278	"
Amylchlorid	9—15	0,000283	"
Chloroform	9—15	0,000288	"
Chlorkohlenstoff	9—15	0,000252	"

V. Bromderivate der Fettkörper.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	Beobachter
Äthylbromid	9—15°	0,000247	H. F. WEBER 138
Propylbromid	9—15	0,000257	"
Isobutylbromid	9—15	0,000278	"
Amylbromid	9—15	0,000237	"
Amylbromür	9—15	(13,75 für H_2O = 100)	DE HEEN 143

Digitized by Google

VI. Jodderivate der Fettkörper.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
Äthyljodid	9—15°	0,000221	H. F. Weber 138
Propyljodid	9—15	0,000220	„
Isobutyljodid	9—15	0,000208	„
Amyljodid	9—15	0,000203	„

VII. Aromatische Stoffe.

Name	Tempe ratur	$\lambda\left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
Benzol	9—15°	0,000333	H. F. Weber 138
„	9—15	(19,08 für H_2O = 100)	de Heen 143
Äthylbenzol	9—15	(19,68 für H_2O = 100)	de Heen 143
Amylbenzol	9—15	(17,26 für H_2O = 100)	de Heen 143
Chlorbenzol	9—15	0,000307	H. F. Weber 138
Brombenzol	9—15	0,000265	H. F. Weber 138
Toluol	9—15	0,000307	H. F. Weber 138
Xylol	9—15	(17,14 für H_2O = 100)	de Heen 143
Cymol	9—15	0,000272	H. F. Weber 138
„	9—15	(15,93 für H_2O = 100)	de Heen 143
Thymol	13	0,000313	Barus 151

VIII. Öle und Balsame.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
Terpentinöl	13°	0,000325	Graetz 140
„	9—15	0,000260	H. F. Weber 138
„	18	0,000315	Chree 142
Paraffinöl	19	0,000440	Chree 142
„	23	0,000346	R. Weber 147
Olivenöl	9—15	0,000329	H. F. Weber 138
„	4	0,000395	Wachsmuth 144
„	4	(32,10 für H_2O = 100)	Chree 142
Zitronenöl	9—15	0,000350	H. F. Weber 138
„	9—15	(32,10 für H_2O = 100)	Chree 142
Senföl	9—15	0,000382	H. F. Weber 138
Nußöl	4	0,000352	Wachsmuth 144
Arachisöl	4	0,000378	„
Süßmandelöl I	4	0,000395	„
Sesamöl	4	0,000395	„
Mohnöl	4	0,000395	„
Süßmandelöl II	4	0,000405	„
Rizinusöl	4	0,000425	„
Kopaivabalsam	4	0,000258	„
Kanadabalsam	4	0,000258	„

IX. Andere Flüssigkeiten.

Name	Temperatur	$\lambda\left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
Wasser	4,1°	0,00124	H. F. Weber 138
„	4,1	0,00154	Winkelmann 137
„	40	0,00155	Lundquist 136

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Name	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
Wasser	18°	0,00124	CHREE 142
„	30	0,00157	GRAETZ 140
„	4,0	0,001294	WACHSMUTH 144
„	20	0,001483	MILNER u. CHATTOCK 145
„	25	0,00136	LEES 146
„	23	0,00131	R. WEBER 147
Glyzerin	13	0,000620	GRAETZ 140
„	9—15	0,000670	H. F. WEBER 138
„	9—15	0,000673	WINKELMANN 137
„	25	0,00068—0,0044	LEES 146
„	23	0,000656	R. WEBER 147
„	9—15	(59,93 für H_2O = 100)	CHREE 142
Schwefelkohlenstoff	18	0,000267	GRAETZ 140
„	9—15	0,000348	H. F. WEBER 138
„	9—15	0,000595	WINKELMANN 137
„	15,5	0,000537	CHREE 142
Petroleum	13	0,000353	GRAETZ 140
„	23	0,000382	R. WEBER 147
Benzin	9—15	0,000383	H. F. WEBER 138
Anilin	—15	0,000408	H. F. WEBER 138
Äther	913	0,000378	GRAETZ 140
„	9—15	0,000303	H. F. WEBER 138
Äthylsulfid	9—15	0,000328	H. F. WEBER 138

X. Lösungen von Salzen und Säuren.

a) Chloride und Chlorate.

Name	Temperatur	Prozent	Dichte	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	Beobachter
KCl	—	20	—	(92,0 für H_2O = 100)	JÄGER 143
„	—	—	1,187	0,001115	WINKELMANN 137
$KClO_3$	13°	—	1,026	0,001153	GRAETZ 140
NaCl	44	—	1,178	0,00149	LUNDQUIST 136
„	13	—	1,1506	0,00112	GRAETZ 140
„	—	—	1,187	0,001085	WINKELMANN 137
„	4	—	1,178	0,00116	H. F. WEBER 138
„	—	25	—	(93,2 für H_2O = 100)	JÄGER 143
„	—	12,5	—	(96,8 für H_2O = 100)	„
$BaCl_2$	—	21	—	(96,3 für H_2O = 100)	„
$SrCl_2$	—	25	—	(94,6 für H_2O = 100)	„
$CaCl_2$	—	30	—	(90,7 für H_2O = 100)	„
„	—	15	—	(95,4 für H_2O = 100)	„
$MgCl_2$	—	22	—	(89,0 für H_2O = 100)	„
„	—	11	—	(94,9 für H_2O = 100)	„
$ZnCl_2$	—	35	—	(83,7 für H_2O = 100)	„
„	—	17,5	—	(91,5 für H_2O = 100)	„
HCl	—	38	—	(72,6 für H_2O = 100)	„
„	—	25	—	(79,4 für H_2O = 100)	„
„	—	12,5	—	(87,0 für H_2O = 100)	„

Digitized by Google

b) Sulfate.

Name	Temperatur	Prozent	Dichte	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$	Beobachter
H_2SO_4 . . .	40°	—	1,128	0,0156	LUNDQUIST 136
„ . . .	40	—	1,207	0,0145	LUNDQUIST 136
„ . . .	40	—	1,372	0,0126	LUNDQUIST 136
„ . . .	—	—	1,05	0,0127	CHREE 142
„ . . .	—	—	1,18	0,0130	CHREE 142
„ . . .	9—15	—	1,832	0,000765	H. F. WEBER 138
K_2SO_4 . . .	—	10	—	(99,3 für H_2O = 100)	JÄGER 143
Na_2SO_4 . .	—	10	—	(99,3 für H_2O = 100)	JÄGER 143
$MgSO_4$ . .	—	22	—	(97,5 für H_2O = 100)	JÄGER 143
$CuSO_4$ . . .	—	—	1,160	0,00118	H. F. WEBER 138
„ . . .	—	18	—	0,00153	GRAETZ 140
„ . . .	—	—	—	(95,1 für H_2O = 100)	JÄGER 143
$ZnSO_4$ . . .	40	—	1,237	0,00164	LUNDQUIST 136
„ . . .	40	—	1,252	0,00158	LUNDQUIST 136
„ . . .	40	—	1,382	0,00158	LUNDQUIST 136
„ . . .	—	—	1,134	0,00118	LUNDQUIST 136
„ . . .	9—15	—	1,272	0,00116	H. F. WEBER 138
„ . . .	—	—	1,362	0,00135	H. F. WEBER 138
„ . . .	—	32	—	(91,5 für H_2O = 100)	JÄGER 143
„ . . .	—	16	—	(55,3 für H_2O = 100)	JÄGER 143

c) Nitrate.

Name	Temperatur	Prozent	Dichte	λ	Beobachter
KNO_3 . . .	—	20	—	92,2 für H_2O = 100	JÄGER 143
„ . . .	—	10	—	97,4 für H_2O = 100	„
$NaNO_3$ . . .	—	44	—	90,4 für H_2O = 100	„
„ . . .	—	22	—	94,1 für H_2O = 100	„
$Sr(NO_3)_2$ . .	—	36	—	92,3 für H_2O = 100	„
$Pb(NO_3)_2$ . .	—	36	—	92,8 für H_2O = 100	„

d) Karbonate.

Name	Temperatur	Prozent	Dichte	λ	Beobachter
K_2CO_3 . . .	—	10	—	97,4 für H_2O = 100	JÄGER 143
Na_2CO_3 . .	—	10	—	96,8 für H_2O = 100	„

e) Hydrate.

Name	Temperatur	Prozent	Dichte	λ	Beobachter
KOH . . .	—	42	—	90,6 für H_2O = 100	JÄGER 143
„ . . .	—	21	—	95,5 für H_2O = 100	„

Digitized by Google

VIII. Wärmeleitung der Gase.

A. Methoden und erste Resultate.

152. Die Frage nach der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase hat ein besonderes Interesse dadurch bekommen, daß die kinetische Gastheorie (s. „Gastheorie") über die Werte dieser Konstanten und über ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur des Gases gewisse Voraussagungen macht. Da nach dieser Theorie die Moleküle sich geradlinig fortbewegen und nach jedem Zusammenstoß nur ihre Richtung ändern, aber weiter geradlinig fliegen, so müssen sich die Eigenschaften der Wärmefortleitung auch aus dieser Natur der Bewegung ergeben. Die Wärmemenge, welche in einem Volumen eines Gases enthalten ist, ist gleich der lebendigen Kraft der darin vorhandenen Gasmoleküle. Diese lebendige Kraft setzt sich aber zusammen aus der Energie der fortschreitenden Bewegung (progressiven Energie der Moleküle) und der Energie der Bewegung der Atome im Molekül (intermolekulare Energie). Die Wärmeleitung besteht nun in der Übertragung der Energie von Schicht zu Schicht des Gases. Es läßt sich die Wärmeleitung ansehen als eine Diffusion, bei welcher wärmere und kältere Moleküle gegeneinander diffundieren. Mit dieser Auffassung ergibt sich für die Wärmeleitungskonstante aus der CLAUSIUSschen Theorie der Ausdruck[1]

$$\lambda = 1{,}53\,\eta\,c_v \quad ,$$

worin η der Reibungskoeffizient, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist. Diese Gleichung sagt aus, daß die Wärmeleitung ebenso wie die Reibung erstens unabhängig vom Druck des Gases ist und zweitens da c_v als konstant anzusehen ist, sich ebenso wie die Reibung mit der Temperatur ändert. Für die Reibung verlangt nun die ursprüngliche Theorie von CLAUSIUS, daß sie der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Es müßte also auch

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

sein, worin $\alpha = 0{,}003665$ ist. Die Beobachtungen über Reibung gaben jedoch einen größeren Temperaturkoeffizienten, der nach der Theorie von SUTHERLAND[2] sich erklären läßt. Da ferner η und c_v für eine Reihe von Gasen bekannt sind, so läßt sich λ für diese theoretisch berechnen und die experimentelle Bestimmung von λ gibt dann zugleich eine Bestätigung oder Widerlegung der benutzten Ausnahmen der Gastheorie.

Wenn man die Moleküle eines Gases als Kraftzentra betrachtet, die nach der MAXWELLschen Theorie sich mit einer der fünften Potenz der Entfernung umgekehrt proportionalen Kraft abstoßen, so erhält man für λ den Ausdruck[3]

$$\lambda = \tfrac{5}{2}\,\eta\,c_v \quad ,$$

der also dieselbe Abhängigkeit von Druck und Temperatur verlangt wie bei der Reibung, und dem absoluten Zahlenwerte nach etwa $\frac{5}{3}$ mal größer ist. Die Reibung aber soll sich dabei proportional der absoluten Temperatur ändern.

153. Experimentelle genaue Untersuchungen über die Wärmeleitungskonstanten der Gase sind erst seit dem Jahre 1872 angestellt worden.[4] STEFAN[5] konstruierte einen Apparat, der aus zwei ineinandergesteckten Kupferzylindern bestand, deren innerer als Luftthermometer diente, während in den Zwischenraum zwischen beiden

[1] O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. — [2] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **36**. 507. 1893. — [3] L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie **1**. 180. 1896. — [4] Ältere Versuche s. G. MAGNUS, POGG. Ann. **112**. 160. 1860. F. MOHR, Chem. Ber. **4**. 85. 1871. R. CLAUSIUS, ibid. 269. Siehe auch H. BUFF, POGG. Ann. **158**. 177. 1876. — [5] J. STEFAN, Wien. Ber. **65**. 2. 45. 1872.

Digitized by Google

das Gas eingefüllt wurde. Der ganze Apparat wurde in ein Bad getaucht und die Änderung der Temperatur des Luftthermometers in ihrer Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Die sehr geringe Zwischenschicht, in der das Gas sich befindet, läßt Strömungen von großer Stärke nicht auftreten. Dagegen, und das wurde von STEFAN nicht berücksichtigt, findet eine Wärmeabgabe auch statt durch direkte Strahlung der beiden Zylinder gegeneinander. Daß λ vom Drucke unabhängig ist, konnte STEFAN[1] beweisen, indem er den Apparat mit Luft einmal von 750 mm, das andere Mal von 428 mm Druck füllte. Er erhielt das erstemal für λ die Werte 0,0000554; 0,0000552; 0,0000560; 0,0000554; das zweitemal 0,0000552.

Die absoluten Zahlen für λ, die STEFAN fand, sind jedoch wegen des Einflusses der Strahlung zu groß. Die relativen Werte der Leitungsfähigkeit verschiedener Gase, bezogen auf Luft, lassen sich aus der oben angeführten Formel berechnen und ein Vergleich dieser theoretischen Zahlen mit den von STEFAN und auf ganz dieselbe Weise von PLANK[2] erhaltenen Zahlen gibt folgende Tabelle.

	theoretisch	beobachtet	Beobachter
Wasserstoff	7,1	6,718	STEFAN
Kohlenoxyd . . .	0,996	0,981	„
Sauerstoff	1,020	1,018	„
Kohlensäure . . .	0,827	0,642	„
Grubengas	1,684	1,372	„
Äthylen	1,102	0,752	„
Stickstoff	0,998	0,992	PLANK
Stickoxydul	0,864	0,665	„
Ammoniak	1,308	0,917	„

Es findet also nur bei einigen Gasen eine angenäherte Übereinstimmung mit der Theorie statt, bei den meisten nicht.[3]

154. Fast gleichzeitig mit STEFAN untersuchten KUNDT und WARBURG[4] diese Verhältnisse. Sie benutzten dazu ein kugelförmiges Glasgefäß, in welchem ein Thermometer sich befand, eingeschliffen oder eingeschmolzen in einen Stiel der Kugel. In die Kugel konnten die Gase gebracht werden. Sobald die äußere Hülle auf eine konstante Temperatur (Eisbad) gebracht wurde, sank die Temperatur, die das Thermometer anzeigte, und der zeitliche Verlauf dieser Änderung wurde gemessen. Die Fortführung der Wärme fand hierbei statt durch Strömung, Strahlung und Leitung. Die Wärmeströmung wird, wie die Autoren theoretisch und experimentell zeigten, immer geringer, je geringer die Dichte des Gases wird, und von gewissen, für verschiedene Gase und verschiedene Apparate besonders zu bestimmenden Drucken an wird sie unmerklich.[5] Die direkte Strahlung des Thermometers wurde bestimmt, indem der ganze Apparat mit der größten Sorgfalt so luftleer wie möglich gemacht wurde. Es wurde gezeigt, daß die Überführung der Wärme dann bis auf sehr wenige Prozente nur noch durch Strahlung stattfand. Indem dann die Strahlung in Rechnung gezogen wird, konnte aus den Beobachtungen bei niedrigem Drucke die Größe λ bestimmt werden.[6]

---

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **72**. 2. 1875. — [2] J. PLANK, ibid. **72**. 2. 269. 1875; Wien. Anz. 1876. p. 123. — [3] Vgl. auch die Dissertationen von C. MESSINGA, De Warmtegeleiding in Gasen. Groningen 1877, und J. JANNSSEN, ibid. Leyden 1878, und die Arbeit von C. v. THAN, Über die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs HUNFALVY, lit. Ber. **1**. 378. 1877. — [4] A. KUNDT u. E. WARBURG, POGG. Ann. **156**. 177. 1875. — [5] Lord RAYLEIGH [Phil. Mag. (5) **47**. 314. 1899] hat indes gezeigt, daß auch, wenn noch keine Konvektionsströme stattfinden, doch durch die Ausdehnung des Gases Kompressionen entstehen, welche Wärme entwickeln. Er hat die Theorie dieses Falles entwickelt. — [6] Einen Apparat zur Demonstration der Wärmeleitung der Gase hat KUNDT angegeben (WIED. Ann. **2**. 384. 1877). Einen ähnlichen beschreibt R. W. WOOD, Phys. Rev. **6**. 165. 1898.

Digitized by Google

So fanden die Verfasser (nach einer Bestimmung der Konstanten ihres Apparates)[1] in absoluten Werten für

	λ_0	
Luft	0,0000492	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
Wasserstoff	0,0003198	
Kohlensäure	0,0000290	

155. Mit dem STEFANschen Apparat hat ferner gleichzeitig mit KUNDT und WARBURG WINKELMANN[2] eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, in denen er sowohl die absoluten Werte von λ als auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur untersuchte. Die Strahlung eliminirte er dabei durch Differenzbeobachtungen mit verschiedenen Apparaten. Er fand so für die Temperatur 7°:

	λ			λ	
Luft	0,0000525	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$	Kohlensäure	0,000031	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
Wasserstoff	0,0003324		Stickoxyd	0,0000460	
Kohlenoxyd	0,0000510		Stickoxydul	0,0000363	
Stickstoff	0,0000524		Sumpfgas	0,0000647	
Sauerstoff	0,000063		Äthylen	0,0000414	

Die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur, die sich gleich derjenigen für die Reibung ergeben sollte, fand WINKELMANN[3] damals auch dieser ziemlich gleich, nämlich für Luft in der Formel

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \gamma t) \quad ,$$

den Faktor $\gamma = 0{,}00277$.

Bei Dämpfen ergaben sich noch viel größere Werte von γ, nämlich bei

	γ		γ
Äthylen	0,005751	CS_2-Dampf	0,005717
Stickoxydul	0,004149	Ammoniak	0,005128
Wasserdampf	0,004388	Ätherdampf	0,007012
Alkoholdampf	0,006147	Kohlensäure	0,004970

B. Die Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure.

156. Die drei Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure eignen sich sowohl ihrer bequemen Darstellung wegen, als wegen ihrer sehr verschiedenen Größe der Wärmeleitungsfähigkeit ganz besonders, um die theoretischen Gesetze der Gastheorie zu prüfen.

Daß die Wärmeleitung sich ebenso stark mit der Temperatur ändert, wie die Reibung, wurde von GRAETZ[4] auf Grund von Versuchen nach der Methode von KUNDT und WARBURG bestritten. Er bestimmte λ für 0° und 100° für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure und erhielt für γ viel kleinere Werte, nämlich solche, welche nahezu einer Proportionalität von λ mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur entsprechen. Es ergab sich nämlich für

	λ_0	λ_{100}	
Luft	0,00004838	0,00005734	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
Wasserstoff	0,0003190	0,0003693	
Kohlensäure	0,0000309	0,00003770	

Daraus fand sich für

	γ
Luft	0,00183
Wasserstoff	0,0016
Kohlensäure	0,0022

[1] L. GRAETZ, WIED. Ann. **14**. 232. 1881. — [2] A. WINKELMANN, POGG. Ann. **157**. 497; **159**. 177. 1876. — [3] A. WINKELMANN, ibid. **156**. 497. 1876. — [4] L. GRAETZ, WIED. Ann. **14**. 232. 511. 1881. A. WINKELMANN, ibid. **14**. 534. 1881.

Digitized by Google

Zu gleicher Zeit hatte CHRISTIANSEN[1] nach der oben (Nr. 139) angeführten Methode mittels der Leitungssäule für Luft den Wert

$$\gamma = 0{,}00153$$

gefunden, den er später nochmals verifizierte.

Wegen der Wichtigkeit dieses Resultates für die Gastheorie unternahm WINKELMANN eine nochmalige Bestimmung dieses Koeffizienten, sowohl nach der Methode von KUNDT und WARBURG[2], als nach der von CHRISTIANSEN.[3] Er fand so für

	γ	γ
Luft	0,00208	0,00206
Kohlensäure . .	0,00380	0,00366
Wasserstoff . .		0,00206

157. Während so die Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung übereinstimmend von CHRISTIANSEN, GRAETZ, WINKELMANN bedeutend kleiner als die entsprechenden für die Reibung gefunden wurden, führte eine Untersuchung nach ganz anderer Methode SCHLEIERMACHER darauf, wieder viel größere Werte für diese Koeffizienten anzunehmen. SCHLEIERMACHER[4] benutzte dieselbe Methode, welche er zur Ermittelung der Strahlung angewendet hatte. Ein Platindraht von etwa 320 mm Länge und 0,4 mm Durchmesser war innerhalb einer Glasröhre ausgespannt. In die Glasröhre konnten Gase von beliebigem Druck gefüllt werden. Der Draht wurde von einem elektrischen Strome von bekannter Stärke durchflossen, während die Glaswand auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Wenn der stationäre Zustand eingetreten ist und Strömungen vermieden sind, so wird die in dem Draht erzeugte JOULEsche Wärme durch Strahlung und Leitung sofort abgegeben. Die Temperatur des Drahtes läßt sich aus seinem Widerstand messen die durch Strahlung abgegebene Wärme direkt bestimmen, indem man die Luft möglichst entfernt, und man erhält so die durch Leitung durch das Gas fortgeführte Wärme. Seine Beobachtungen ergaben ihm als Mittel aus zwei Apparaten für die absoluten Werte der Wärmeleitung folgende Zahlen:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
	I. Bei 0°		
λ_0 =	0,0000562	0,000410	0,0000327
	II. Bei 100°		
λ_{100} =	0,0000720	0,000723	0,0000506
	Und daraus die Temperaturkoeffizienten		
γ =	0,00281	0,00275	0,00548

also Werte von γ, die mit den für die Reibung gefundenen übereinstimmen.

Gegen die Methode und die Versuche von SCHLEIERMACHER lassen sich indes erhebliche Einwände machen[5], so daß die großen Werte von γ, die SCHLEIERMACHER für Luft und Wasserstoff erhielt, gegenüber allen sonst erhaltenen Werten nur zu einer erneuten Prüfung seiner Methode auffordern.

---

[1] C. CHRISTIANSEN, WIED. Ann. **14.** 23. 1881; **19.** 282. 1883. S. auch A. WINKELMANN, ibid. **20.** 280. 1883. — [2] A. WINKELMANN, ibid. **19.** 649. 1883. — [3] A. WINKELMANN, ibid. **29.** 107. 1886. — [4] A. SCHLEIERMACHER, ibid. **34.** 623. 1888. Versuche nach derselben Methode führte auch aus S. J. BOTTOMLEY, Rep. Brit. Assoc. 1884. p. 623. P. RIVIÈRE, Ann. de l'école normale **133.** I. 281. 1884. S. auch W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **33.** 50. 1888. — [5] W. EICHHORN, WIED. Ann. **40.** 697. 1890. L. GRAETZ, ibid. **45.** 298. 1892.

Digitized by Google

158. Um die Frage nach den Temperaturkoeffizienten für Luft und Wasserstoff nochmals zu untersuchen, hat EICHHORN[1] nach der Methode von WINKELMANN erneute Messungen angestellt. Sie ergaben ihm für

	γ
Luft und Wasserstoff . .	0,002045
Kohlensäure	0,003780
Äthylen	0,004714

Auch WINKELMANN[2] hat dieselbe Frage noch einmal in anderer Weise in Angriff genommen. Bei Anwendung von Glasapparaten und sorgfältiger Beachtung aller Fehlerquellen fand er, indem er die Strahlung durch Differenzbeobachtungen eliminierte, für die Temperaturkoeffizienten folgende Werte

	γ
Luft	0,00190
Wasserstoff	0,00175
Kohlensäure	0,00401

E. MÜLLER[3], der den absoluten Wert von λ genau zu ermitteln suchte, hat dann auch für den Temperaturkoeffizienten nach der Methode von KUNDT und WARBURG mit Glasapparaten möglichst sorgfältig bestimmte Versuche angestellt und fand für denselben den Wert

$$\gamma = 0{,}00196 \quad ,$$

so daß also bis auf die Versuche von SCHLEIERMACHER übereinstimmend für γ ein erheblich kleinerer Wert als bei der Reibung gefunden wird.[4]

159. Während bis dahin die Werte von γ nur aus Messungen bei 0^0 und bei höheren Temperaturen ausgeführt waren, versuchte ECKERLEIN[5] die inzwischen leichter zugänglich gewordenen tiefen Temperaturen zu benützen, was um so vorteilhafter erschien, als die Strahlung nach dem STEFANschen Gesetz in sehr viel rascherem Maße abnehmen mußte, als die Leitung. Überraschenderweise haben seine Versuche, die bei der Temperatur der festen Kohlensäure (-80^0) und der Temperatur der flüssigen Luft (-194^0) angestellt waren, eine stärkere Abnahme der Wärmeleitung ergeben, als man nach den Versuchen bei höherer Temperatur erwarten konnte. Es ergab sich ihm in der Form

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \gamma t)$$

der Koeffizient γ für

	γ
Luft	0,00362
Wasserstoff	0,00422
Kohlensäure	0,00352

also Werte, die bei diesen tiefen Temperaturen die Wärmeleitung proportional der absoluten Temperatur selbst, nicht ihrer Wurzel erscheinen lassen. Dieses Resultat ist um so interessanter, als auch die Reibung bei tieferen Temperaturen

[1] W. EICHHORN, WIED. Ann. **40**. 697. 1890. — [2] A. WINKELMANN, ibid. **44**. 177. 429. 1891. — [3] E. MÜLLER, Sitzber. d. phys.-chem. Societät zu Erlangen 1901. p. 85. — [4] P. COMPAN (C. R. **133**. 813. 1202. 1903; Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 488. 1902) hat ähnliche Versuche gemacht, indem eine innere Kupferkugel von 2 cm Durchmesser in eine konzentrische Glaskugel gebracht, trockene Luft verschiedener Dichtigkeit eingeführt, Strahlung und Strömung eliminiert wird. Er findet zwischen 0 und 300^0

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \gamma t)$$

$$\lambda_0 = 0{,}0000479 \quad , \qquad \gamma = 0{,}000130 \quad .$$

Die Strahlung eliminiert er nach der DULONG-PETITschen Formel, die er bei seinen Versuchen bestätigt findet. Der Wert von γ ist auffallend klein, ebenso auch der absolute Wert von λ, der mit den älteren Resultaten von KUNDT und WARBURG und GRAETZ nahezu übereinstimmt. — [5] A. ECKERLEIN, DRUDES Ann. **3**. 120. 1900.

Digitized by Google

stärker abnimmt, mit abnehmender Temperatur, als bei höherer[1] und als die Theorie von SUTHERLAND[2], wie für die Reibung so auch für die Wärmeleitung dieses Verhalten fordert. Es wäre zu wünschen, daß diese sehr schwierigen Versuche, die eine große Anzahl besonderer Nebenuntersuchungen notwendig machen, wiederholt aufgenommen würden.

C. Die absoluten Werte von λ für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure.

160. Erhebliche Verschiedenheit war auch bei den verschiedenen Beobachtern über die absoluten Werte der Wärmeleitungsfähigkeit bei 0^0 zu konstatieren. Es hatten gefunden für λ_0:

Beobachter	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
WINKELMANN . . .	0,0000525	0,0003324	0,0000510
GRAETZ	0,00004838	0,0003190	0,0000303
SCHLEIERMACHER .	0,0000562	0,000410	0,0000327

Für Luft stimmten die Werte von WINKELMANN und SCHLEIERMACHER, für Kohlensäure die von SCHLEIERMACHER und GRAETZ und für Wasserstoff angenähert die von WINKELMANN und GRAETZ überein.

Um größere Sicherheit über die absoluten Werte zu erhalten, bestimmte WINKELMANN[3] möglichst genau die absoluten Werte der Wärmeleitung mit Metallapparaten, und zwar mit zwei ineinandergesteckten Metallzylindern, in etwas anderer Form, als sie ursprünglich STEFAN, dann er selbst angewandt hatte. Seine Versuche ergaben folgende Werte:

	λ	
Luft	0,0000555	bei 0^0 $\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$
Wasserstoff . . .	0,0003829	
Kohlensäure . . .	0,0000322	

Wenn man die Theorie dieser Versuche vervollkommnet, wie es KUTTA[4] getan hat, findet man für Luft den Wert

$$\lambda = 0,0005715 \quad .$$

Noch vor der Berechnung von KUTTA machte WINKELMANN[5] ebensolche Bestimmungen. aber mit kugelförmigen Metallapparaten, und fand für Luft

$$\lambda = 0,0000568 \text{ bei } 0^0 \quad .$$

Diese Werte bei 0^0 stimmen gut mit denen von SCHLEIERMACHER überein.

161. Sehr auffallend war der große Unterschied der Zahlen von WINKELMANN einerseits gegen diejenigen von KUNDT und WARBURG und GRAETZ andererseits. Es war eine besondere vergleichende Untersuchung nötig, um zu sehen, durch welchen Umstand diese Abweichungen bedingt sind.

Diese Untersuchung wurde von E. MÜLLER[6] auf meine Veranlassung ausgeführt. Sie ergaben für Luft den Wert

$$\lambda = 0,00005572 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}} \quad ,$$

also in guter Übereinstimmung mit WINKELMANN und SCHLEIERMACHER und machten wahrscheinlich, daß der kleinere Wert von GRAETZ bezw. KUNDT und

[1] Siehe die Beobachtungen am Stickstoff von A. BESTELMEYER, DRUDES Ann. **13.** 944. 1904. — [2] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **36.** 507. 1893. — [3] A. WINKELMANN. WIED. Ann. **44.** 177. 429. 1891. — [4] W. KUTTA, WIED. Ann. **54.** 104. 1895. — [5] A. WINKELMANN, ibid. **48.** 80. 1893. — [6] E. MÜLLER, Diss. München 1896; WIED. Ann. **60.** 82. 1897.

Digitized by Google

WARBURG durch die Annahme einer zu kleinen Zahl für die spezifische Wärme des Glases und vielleicht auch noch durch das Vorhandensein von Quecksilberdampf im Vakuum beeinflußt waren, welches von MÜLLER durch Gold zum Teil beseitigt war.[1]

D. Die Wärmeleitung in anderen Gasen.

162. Für Quecksilber hat SCHLEIERMACHER[2] nach seiner Methode nur mit einem Nickeldraht statt eines Platindrahtes Versuche angestellt, die deswegen von theoretischer Wichtigkeit sind, weil bei der Einatomigkeit dieses Dampfes alle Komplikationen der Gastheorien, die aus den intramolekularen Bewegungen stehen, wegfallen. Er erhielt so

$$\lambda = 0{,}00001846 \text{ bei } 203^0 \quad ,$$

und den Temperaturkoeffizienten (zwischen 182,5 und 215°)

$$\gamma = 0{,}0074 \quad .$$

Doch ist bei der Untersuchung des Quecksilberdampfes die Frage wegen der Absorption des Quecksilberdampfes für strahlende Wärme zu berücksichtigen, was um so notwendiger ist, als der Anteil der Strahlung an der übergeführten Wärme bei diesen hohen Temperaturen ein sehr großer ist.

163. Die gleiche Methode wendete SCHWARZE[3] an, um die Wärmeleitung des Argons und Heliums und noch einmal der Luft zu messen. Er fand, nach Abzug der Strahlung, die höchstens 5 %, mindestens 2 % der ganzen übertragenen Wärme ausmacht, für

	λ_0
Luft	0,00005690
Argon	0,00003894
Helium	0,00003386

Die Temperaturkoeffizienten γ ergaben sich für

	γ
Luft	0,00253
Argon . . .	0,00260
Helium . . .	0,00318

In der Formel der kinetischen Gastheorie

$$\lambda = f \eta c_v \quad ,$$

wo η der Reibungskoeffizient ist, ergibt sich für Argon $f = 2{,}501$, für Helium $f = 2{,}507$, während nach der CLAUSIUSschen Theorie nach der Berechnung von CONRAU und NEUGEBAUER[4], $f = 1{,}53$ sein sollte. Nach der MAXWELLschen Gastheorie soll nach BOLTZMANN[5] der Faktor 2,5 sein.

Zugleich hat auch MEHLISS[6] die Wärmeleitung der Luft und des Argons nach der WINKELMANNschen Methode mit Metallapparaten (innere Vollkugel aus Aluminium, äußere Hohlkugel aus Messing) gemessen. Er fand

	λ_0
Luft . . .	0,000058
Argon . . .	0,000038

also ähnlich wie SCHWARZE.

---

[1] Daß die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen geändert werde, was P. PETINELLI [Nuov. Cim. (4) **8.** 299. 1899] gefunden zu haben glaubte, konnte von A. AMERIO [Nuov. Cim. (4) **10.** 366. 1900] und von K. HAHN (DRUDES Ann. **12.** 443. 1903) nicht bestätigt werden. — [2] A. SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. **36.** 346. 1889. — [3] W. SCHWARZE, Diss. Halle 1902; DRUDES Ann. **11.** 303. 1144. — [4] O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. — [5] L. BOLTZMANN, POGG. Ann. **157.** 459. 1876. — [6] O. MEHLISS, Diss. Halle 1902; Beibl. **27.** 533. 1903.

Digitized by Google

164. Höfker[1] hat nach der Winkelmannschen Methode mit Metallapparaten die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen relativ gegen Luft bestimmt.[2] Seine Resultate sind folgende

Luft	1	Luft	1
Methylamin	0,6638	Diäthylamin	0,5262
Dimethylamin . . .	0,6661	Butylamin (sek) . . .	0,5215
Äthylamin	0,5848	Amylamin	0,4903
Trimethylamin . . .	0,5705	Triäthylamin	0,4677
Propylamin	0,5259	Dipropylamin	0,4483

165. Die Dämpfe der Untersalpetersäure zeigen nach Magnanini und Malagnini[3] ein eigentümliches Verhalten. Bei Temperaturen unter 70° leiten sie besser als Wasserstoff, bei 70—100° schlechter als Wasserstoff, aber besser als Luft und über 100° noch schlechter als Luft. Die Anomalien bei Temperaturen unter 100° sind auf die Dissoziationswärme zu schieben. Bei hohen Temperaturen sind keine dissoziierbaren Moleküle mehr vorhanden. Die Wärmeleitung bei 150° $\lambda = 0,0083$ ist also vergleichbar mit der der gewöhnlichen Gase.

Messungen bei verschiedenen Drucken, die Magnanini und Zunino[4] anstellten, stehen in vollem Einklang mit den aus der Dissoziation zu erwartenden Resultaten.

Über die Wärmeleitung in Gasgemischen hat Wassiljewa[5] jüngst einige Messungen veröffentlicht.

E. Über den Temperatursprung bei der Wärmeleitung der Gase.

166. Die Untersuchungen über die Wärmeleitung der Gase, welche von Kundt und Warburg ausgeführt wurden, hatten in gewisser Weise ein unerwartetes Resultat gezeigt. Nach der Gastheorie soll die Wärmeleitung eines Gases ebenso wie die Reibung unabhängig vom Druck sein. Für die Wärmeleitung in den Gefäßen, wie sie die Verfasser anwendeten, zeigte sich auch tatsächlich, sobald der Einfluß der Konvektionsströmungen beseitigt war, innerhalb eines nicht unbeträchtlichen Druckintervalls eine Konstanz der Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers, woraus die Konstanz des Wärmeleitungskoeffizienten und ihre Unabhängigkeit vom Druck folgt. Diese Konstanz ging etwa bis zu dem Druck von 1 mm. Sie hörte aber auf, wenn man zu noch niedrigeren Drucken überging. Dann zeigte sich eine Verlängerung der Abkühlungszeiten, also eine scheinbare Verkleinerung der Wärmeleitungsfähigkeit, für welche die Gastheorie keinen Anhalt gibt. Diese Verlängerung der Abkühlungszeiten braucht aber nicht auf eine Veränderung der Wärmeleitungskonstante geschoben zu werden — die übrigens dann von den Dimensionen des benutzten Gefäßes abhängen würde, — sondern sie kann ihren Grund darin haben, daß an der Grenze zwischen Wand und Gas bei solchen Verdünnungen, bei denen die Weglänge der Gasmoleküle schon groß ist, ein Temperatursprung stattfindet. Ebenso wie bei Reibungsversuchen an Gasen sich bei hohen Verdünnungen eine Gleitung bemerklich macht, deren

[1] H. Höfker, Diss. Jena 1892; Beibl. **18.** 742. 1894. — [2] G. Bredig (Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 228. 1896) hatte die Ionenbeweglichkeit derselben Aminbasen in wässeriger Lösung untersucht und gefunden, daß die Kationenbeweglichkeit der primären Basen abnimmt mit zunehmender Größe des Alkyls. Die Ionenbeweglichkeit in den Lösungen verlief parallel der Wärmeleitung der Dämpfe. Es ließ sich sogar die Wärmeleitungskonstante der Dämpfe ziemlich gut als eine lineare Funktion der Kationenbeweglichkeit in wässeriger Lösung darstellen. — [3] G. Magnanini und G. Malagnini, Rend. Acc. Lincei (5) **6.** 2. Ser. p. 22. 1893. — [4] G. Magnanini u. V. Zunino, Mem. Acc. Modena (3) **2.** 32 Seiten 1899; Beibl. **23.** 631. 1899. — [5] Alexandra Wassiljewa, Phys. Ztschr. **4.** 737. 808. 1904. S. auch die frühere Arbeit von J. Plank, Wien. Ber. **72.** 2. 269. 1875; Wien. Anz. 1876. p. 123.

Digitized by Google

Koeffizient ζ der Weglänge proportional ist, ebenso kann sich auch bei hohen Verdünnungen ein der Weglänge proportionaler Temperatursprung einstellen. Die Theorie der Wärmeleitung von POISSON nahm als Grenzbedingung an zwei verschiedenen Körpern die Gleichung an

$$\lambda\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right) = \lambda'\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right)' = q(\vartheta - \vartheta') \quad ,$$

wo λ, λ' die Wärmeleitungskoeffizienten, n die nach dem Innern des ersten Körpers gezogene Normale ist und q ein Koeffizient ist. Wenn dieser Koeffizient q den Wert ∞ hat, so ist $\vartheta_1 = \vartheta_2$ und diese Annahme wurde bisher stets gemacht und hat in keinem Falle zu Widersprüchen geführt. Die Größe λ/q ist in diesem Falle Null. Aber bei den verdünnten Gasen war es doch möglich, daß diese Größe $\lambda/q = \xi$ einen von Null verschiedenen Wert hat. Dann würde die Grenzbedingung sein

$$\xi\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = (\vartheta - \vartheta')$$

und diese entspricht genau der Grenzbedingung bei dem Gleiten zweier Körper aneinander

$$\zeta\frac{\partial v}{\partial n} = v - v' \quad .$$

167. In der Tat hat SMOLUCHOWSKI[1] einen solchen Temperatursprung nachgewiesen. Indem er die Wärmeleitung in verdünnten Gasen nach der Methode von KUNDT und WARBURG untersuchte, bis zuDrucken von einigen Tausendstel Millimeter konnte er die scheinbare Abnahme der Wärmeleitung durch einen solchen Temperatursprung erklären. Dieses ξ, welches die Dimensionen einer Länge hat, erwies sich mit abnehmendem Druck immer größer. Es wuchs z. B. von dem Drucke 4,74 mm, wo es sich bei Luft zu 0,00271 cm berechnete, bis zu 10,1 cm bei dem Drucke 0,0013 mm. Es zeigte sich, daß ξ der molekularen Weglänge l des verdünnten Gases proportional war. Das Verhältnis ξ/l erwies sich als konstant. Aus verschiedenen Versuchen ergab sich

$$\text{bei Luft} \quad \xi = 1{,}70\, l \quad , \qquad \text{bei Wasserstoff} \quad \xi = 6{,}96\, l \quad .$$

168. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein eines Temperatursprunges und zugleich eine Messung desselben findet SMOLUCHOWSKI[2] durch folgende Anordnung. Das Gas befindet sich zwischen zwei konzentrischen Messingzylindern a und c von der konstanten Temperatur etwa $8^0(a)$ und $15—18^0(c)$. Ein dünner Zylinder b aus Kupferblech wird dazwischen befestigt und es wird die Temperaturdifferenz von b gegen a und von b gegen c durch Thermoelemente gemessen. Sind σ_1 und σ_2 die Koeffizienten der Strahlung zwischen a und b und zwischen b und c, so würde das Verhältnis der Temperaturdifferenzen $(a - b)/(b - c)$ bei vollkommenem Vakuum zwischen den Zylindern sein

$$m_1 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad .$$

Ist Wärmeleitung λ ohne Temperatursprung dazwischen, und sind d_2 und d_1 die Abstände $a - b$ und $b - c$, so wäre dieses Verhältnis

$$m_2 = \frac{\sigma_2 + \dfrac{\lambda}{d_2}}{\sigma_1 + \dfrac{\lambda}{d_1}} \quad .$$

[1] M. SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, WIED. Ann. **64.** 101. 1898; Wien. Ber. **107.** 304. 1899. — [2] M. SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, Wien. Ber. **108.** II. 5. 1899.

Digitized by Google

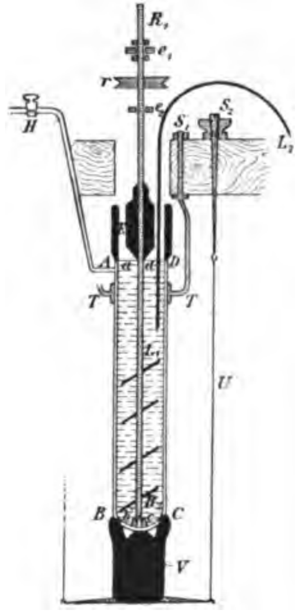
Ist endlich ein Temperatursprung ξ vorhanden, so wäre

$$m_3 = \frac{\sigma_2 + \frac{\lambda}{d_2 + 2\xi}}{\sigma_1 + \frac{\lambda}{d_1 + 2\xi}} .$$

Die Beobachtungen lassen ξ aus der letzten Formel berechnen, wenn auch weniger genau wie früher.

Macht man σ_2 klein gegen σ_1 und evakuiert man immer weiter, wodurch λ abnimmt, so muß im Falle des Temperatursprunges m bei bestimmtem Drucke ein Maximum erreichen, was die Versuche auch zeigen.

169. Diese Versuche wurden von den Schülern von WARBURG im Berliner physikalischen Institut fortgesetzt. Der Temperatursprung ξ, welcher, wie gesagt, die Dimensionen einer Länge hat, ist gleich demjenigen Abstand von der Gefäßwand (hinter dem Gasraume), bei welchem die Temperatur des Gases gleich der der Wand sein würde, wenn der Temperaturgradient von der Wand an konstant bliebe.[1] Zu einer weiteren Bestimmung von ξ nahm GEHRKE[2] (Figur 109) einen engen Hohlzylinder $ABab$, $DCdc$, dessen Wände, aus Messing, innen blank versilbert waren. Die beiden Zylinderwände sind im konstanten Abstand von 1,001 mm gehalten. Zwischen ihnen befindet sich das Gas, das durch den Hahn H eingeführt wird. Im inneren Zylinder befindet sich Wasser, von anfangs etwa 14°, das durch einen Rührer bewegt wird, außen wird der ganze Apparat in Eis getaucht. Es wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit des Wassers bestimmt, wenn zwischen den Röhren Luft, Wasserstoff oder ein vollkommenes Vakuum war. Mit diesen Apparat fand GEHRKE



Figur 109.

für Luft $\xi = 1{,}83\,l$, für Wasserstoff $\xi = 5{,}70\,l$

ähnliche, aber doch nicht unbedeutend verschiedene Werte wie SMOLUCHOWSKI.

F. Tabelle der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase.

Im folgenden sind die bekannten Werte für die Wärmeleitung der Gase mit den Temperaturkoeffizienten zusammengestellt. $\lambda = \lambda_0(1 + \gamma t)$.

Substanz	Temperatur	$\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	γ	Beobachter
Luft	ca. 10°	0,0000558	—	STEFAN 153
„	0	0,0000492	—	KUNDT u. WARBURG 154
„	0	0,0000568	0,00190	WINKELMANN 158. 166
„	—	0,00005715	—	WINKELMANN 160
„	0	0,00004838	0,00183	GRAETZ 156
„	0	0,0000562	0,00281	SCHLEIERMACHER 157
„	0	0,00005572	0,00196	E. MÜLLER 158. 161

[1] E. WARBURG, DRUDES Ann. 2. 103. 1900. — [2] E. GEHRKE, ibid. 2. 107. 1900.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Substanz	Temperatur	$\lambda \left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	γ	Beobachter
Luft	—	—	0,00362	ECKERLEIN 159 (bei tiefen Temperaturen)
„	0°	0,00005690	0,00253	SCHWARZE 163
„	0	0,000058	—	MEHLISS 163
Wasserstoff	7	0,0003829	0,00175	WINKELMANN 158. 166
„	0	0,0003190	0,0016	GRAETZ 156
„	0	0,0003198	—	KUNDT u. WARBURG 154
„	0	0,000410	0,00275	SCHLEIERMACHER 157
„	—	—	0,00422	ECKERLEIN 159 (bei tiefen Temperaturen)
Kohlensäure	0	0,0000322	0,00401	WINKELMANN 158. 160
„	0	0,0000309	0,0022	GRAETZ 156
„	0	0,0000290	—	KUNDT u. WARBURG 154
„	0	0,0000327	0,00548	SCHLEIERMACHER 157
„	—	—	0,003730	EICHHORN 158
„	—	—	0,00352	ECKERLEIN 159 (bei tiefen Temperaturen)
Sauerstoff	7	0,0000563	—	WINKELMANN 155
Stickstoff	7	0,0000524	—	WINKELMANN 155
Argon	0	0,00003894	0,00260	SCHWARZE 163
„	—	0,000038	—	MEHLISS 163
Helium	0	0,00003386	0,00318	SCHWARZE 163
Quecksilber	203	0,00001846	0,0074	SCHLEIERMACHER 162
Stickoxydul	0	0,0000350	0,00415	WINKELMANN 155
Stickoxyd	7	0,0000460	—	„
Kohlenoxyd	0	0,0000499	—	„
Ammoniak	0	0,000058	0,00513	„
Sumpfgas	7	0,0000647	—	„
Äthylen	0	0,0000395	0,00579	„
„	—	—	0,004714	EICHHORN 158
Wasserdampf	—	—	0,00489	WINKELMANN 155
Alkoholdampf	—	—	0,00615	„
Schwefelkohlenstoff	—	—	0,00572	„
Ätherdampf	—	—	0,00701	„

Substanz	Wert		Beobachter
Methylamin	0,6638	für Luft = 1	HÖFKER 164
Dimethylamin	0,6661		
Äthylamin	0,5843		
Trimethylamin	0,5705		
Propylamin	0,5259		
Diäthylamin	0,5262		
Butylamin (sek.)	0,5215		
Amylamin	0,4203		
Triäthylamin	0,4677		
Dipropylamin	0,4483		

Digitized by Google

Das mechanische Wärmeäquivalent.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

I. Definition und erste Messungen.

1. Unter dem mechanischen Wärmeäquivalent J versteht man diejenige im mechanischen Maße ausgedrückte Arbeit, welche von einer Wärmeeinheit (1 Kalorie) geleistet werden kann.

Für wissenschaftliche Zwecke drückt man die Arbeiten aus in Erg, welches ja eine Arbeitsgröße ist, die unabhängig von dem Werte der Schwerkraft, also unabhängig vom Beobachtungsorte ist. Für technische Zwecke dagegen nimmt man gewöhnlich als Arbeitseinheit das Kilogrammeter (oder in England das Fußpfund), dessen Größe aber von Ort zu Ort auf der Erde verschieden ist, so daß das technisch gemessene mechanische Wärmeäquivalent an verschiedenen Orten auf der Erde verschiedene Werte hat.

Um einen genau bestimmten Wert für J zu finden, muß man auch die Wärmeeinheit, die Kalorie, genau definieren. Man kommt jetzt nach verschiedenen Vorschlägen[1] immer mehr überein als Kalorie die 15°-Kalorie zu nehmen, welche ein Gramm oder Kilogramm Wasser von $14\,^1/_2{}^0$ auf $15\,^1/_2{}^0$ erwärmt. Danach ist die Definition für J in wissenschaftlicher Hinsicht genauer folgende:

Das mechanische Wärmeäquivalent ist diejenige Zahl von Erg, welche von einer kleinen 15°-Kalorie geleistet werden können.

Im technischem Gebrauch ist es diejenige Zahl von Kilogrammetern, welche von einer großen Kalorie (auch am besten bei 15°) geleistet werden, und ist wie gesagt, dadurch abhängig vom Orte.

Den reziproken Wert von J bezeichnet man zuweilen als das kalorische Arbeitsäquivalent.

2. Durch welche Erfahrungstatsachen man allmählich dazu gekommen ist, diese Größe zu definieren und wie man sie zunächst bestimmt hat, soll in kurzen Zügen angeführt werden.

Daß beim Abdrehen und Bohren von Metallen eine erhebliche Steigerung der Temperatur sowohl des Werkzeugs, wie des abgedrehten oder gebohrten Körpers, wie auch der Späne entsteht, war eine Beobachtung, die zwar allgemein bekannt war, die man sich aber, in der Meinung, daß die Wärme an sich nicht erzeugbar wie nicht zerstörbar sei, dadurch erklärte, daß man annahm, bei dieser Bearbeitung werde die spezifische Wärme des Materials und der Späne ver-

[1] E. WARBURG, Referat über die Wärmeeinheit. Leipzig 1900.

Digitized by Google

mindert, wodurch natürlich eine Temperaturerhöhung hervorgebracht werden müsse. Wie groß aber die dabei entstehende Temperaturerhöhung sein könne und wie wenig die Annahme einer Veränderung der spezifischen Wärme zur Erklärung genüge, zeigte zuerst Graf Rumford.[1] Beim Bohren von Kanonen in München fand er, daß die große Wärmemenge, welche dabei auftrat, nicht einem Wechsel in der spezifischen Wärme zugeschrieben werden könne, und sprach es zuerst scharf aus, daß es die Bewegung des Bohrers (die Arbeit, die dieser leiste) wäre, welche in Wärme sich verwandelt. Aus den quantitativen Messungen, die Rumford anstellte, läßt sich auch ein ziemlich roher Wert für die Zahl der Arbeitseinheiten berechnen, welche eine Wärmeeinheit (Kalorie) hervorbringt, also für das mechanische Wärmeäquivalent. Rumford gibt bei dem dritten Versuch, bei dem er in das Bohrloch Wasser gebracht und dessen Erwärmung gemessen hatte, an, daß die Gesamtmenge eiskalten Wassers, welche im Laufe von 2 Stunden und 30 Minuten auf 180° F erwärmt werden konnte, 26,58 engl. Pfund betrage. Er gibt zugleich an, daß die Maschine, welche den Bohrer bewegt habe, leicht durch ein Pferd getrieben werden könne, obwohl dabei zwei Pferde angewandt waren.

Da nun eine Pferdekraft rund 75 Kilogrammeter per Sekunde leistet, so ist die in diesem Versuch aufgewendete Arbeit

$$75 \times 150 \times 60 = 675000 \text{ Kilogrammeter} \quad .$$

Durch diese Arbeit wurden 26,58 Pfund engl. = 12,066 Kilo um 100° C erwärmt, also 1206,6 Cal. erzeugt, so daß das mechanische Wärmeäquivalent sich daraus berechnet zu

$$J = \frac{675000}{1206,6} = 559,5 \text{ Kilogrammeter} \quad ,$$

eine Zahl, die zwar viel größer ist, als sie jetzt bestimmt ist, aber in Anbetracht der nur geschätzten Arbeitsgröße doch der Ordnung nach richtig ist.

Der Versuch der Wärmeerzeugung durch Reibung wurde bald darauf im kleinen, aber noch schlagender von Davy[2] angestellt, der zwei Stücke Eis unter der Luftpumpe aneinander rieb, bei der der Rezipient ebenfalls unter dem Gefrierpunkt war. Das Eis schmolz, und die dazu notwendige Wärme war durch die Reibung entwickelt worden. Da Wasser eine größere spezifische Wärme wie Eis hat, so konnte die Erklärung auf Grund der Veränderung der spezifischen Wärme hier nicht einmal versucht werden.

3. Diese Versuche waren es hauptsächlich, welche dem Gedanken von der Identität von Wärme und Arbeit immer weitere Kreise erschlossen. Die exakte Formulierung dieses Gedankens wurde zuerst gegeben von Robert Mayer.[3] Die Hauptfolgerung dieses Gedankens ist offenbar die, daß, auf welche Weise auch immer mechanische Arbeit in Wärme oder Wärme in mechanische Arbeit verwandelt wird, die Menge der erzeugten Wärme für jede verbrauchte Arbeitsmenge oder die Zahl der erzeugten Erg für jede verbrauchte Kalorie stets dieselbe sein müsse, also unabhängig von der Art und Weise der Verwandlung sein müsse.

Robert Mayer gab auch sofort einen Weg an — und zwar den einzigen —, auf dem es möglich war, das mechanische Wärmeäquivalent aus den vorhandenen experimentellen Daten, ohne neue Versuche zu ermitteln.[4]

---

[1] B. Rumford, Phil. Trans. 1798. p. 286. — [2] H. Davy, Elements of Chem. Philosophy 1799. — [3] Robert Mayer, Lieb. Ann. 1842. Abgedruckt in R. Mayer, Die Mechanik der Wärme, hrsg. von J. Weyrauch, 3. Aufl. 1893. — [4] In der ersten Abhandlung von 1842 (p. 29), kurz, ausführlicher in der zweiten Abhandlung von 1845 (ibid. p. 55).

Digitized by Google

Seine Ableitung ist folgende: „Ist die Wärme, welche ein Gas aufnimmt, das bei konstantem Volumen um t^0 erwärmt wird $= x$, diejenige, die das Gas zu derselben Temperaturerhöhung bei konstantem Druck bedarf, $= x + y$, ist ferner das in letzterem Falle gehobene Gewicht $= P$, seine Höhe $= h$, so ist

$$y = Ph \quad .$$

Ein cm^3 Luft wiegt bei 0^0 und 0,76 m Druck 0,0013 g; bei konstantem Drucke dehnt sich die Luft um $^1/_{274}$ ihres Volumens pro Grad aus, hebt somit eine Quecksilbersäule von 1 cm^2 Grundfläche und 76 cm Höhe um $^1/_{274}$ cm. Das Gewicht dieser Säule beträgt 1033 g. Die spezifische Wärme der Luft ist bei konstantem Drucke nach DELAROCHE und BERARD 0,267. Die Wärmemenge, die ein cm^3 Luft aufnimmt, um bei konstantem Drucke von 0^0 auf 1^0 zu kommen, ist also

$$0{,}0013 \cdot 0{,}267 = 0{,}000347 \text{ cal.}$$

Nach DULONG verhält sich die spezifische Wärme bei konstantem Volumen zu der bei konstantem Druck wie 1 : 1,421, also ist die entsprechende Wärmemenge für konstantes Volumen gerechnet 0,000347 / 1,421 = 0,000244. Mithin ist $y = 0{,}000347 - 0{,}000244 = 0{,}000103$ cal., und da dadurch 1033 g auf $^1/_{274}$ cm gehoben werden, so wird durch 1 (kleine) cal. 1 g um

$$\frac{1033}{274 \cdot 0{,}000103 \text{ cm}} = 367 \text{ m}$$

gehoben.

Die bei dieser Rechnung benutzten Zahlen sind nach den späteren Beobachtungen zu verbessern. Es ist nämlich in der Formel

$$J = \frac{Ph}{c_p - c_v} = \frac{R}{c_p - c_v} \quad ,$$

wo R die Konstante des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes in der Form $pv = RT$ ist, zu setzen

$$R = 29{,}3 \quad , \qquad c_p = 0{,}2375 \quad , \qquad c_v = 0{,}1696 \quad ,$$

also ergibt sich

$$J = \frac{29{,}3}{0{,}0679} = 424 \text{ Kilogrammeter} \quad ,$$

4. Ungefähr gleichzeitig mit R. MAYER begann J. P. JOULE in England eine Reihe von experimentellen Untersuchungen, welche die Absicht und das Ziel hatten, die Ansicht, daß Wärme und Arbeit äquivalente Dinge seien, daß Arbeit in Wärme verwandelt werden könne, qualitativ und quantitativ zu erweisen. Diese Arbeiten von JOULE sind gesammelt und ins Deutsche übersetzt von SPENGEL.[1] Dabei faßte JOULE seine Aufgabe gleich im allgemeineren Sinne. Da die Art und Weise, wie Arbeit in Wärme verwandelt wird, ganz gleichgültig sein muß, so untersuchte er eine ganze Reihe von verschiedenen Formen dieser Verwandlung und bestrebte sich, bei jeder das mechanische Wärmeäquivalent numerisch zu bestimmen. Es mußte dabei zunächst ganz gleich sein, ob Arbeit direkt durch Reibung oder Stoß in Wärme verwandelt, oder ob sie indirekt, etwa durch Vermittelung des elektrischen Stromes verwandelt wird. Die Versuche,

[1] J. P. JOULE, Das mechanische Wärmeäquivalent, deutsch von J. SPENGEL, Braunschweig, Vieweg 1872 (abgekürzt zitiert M. W.).

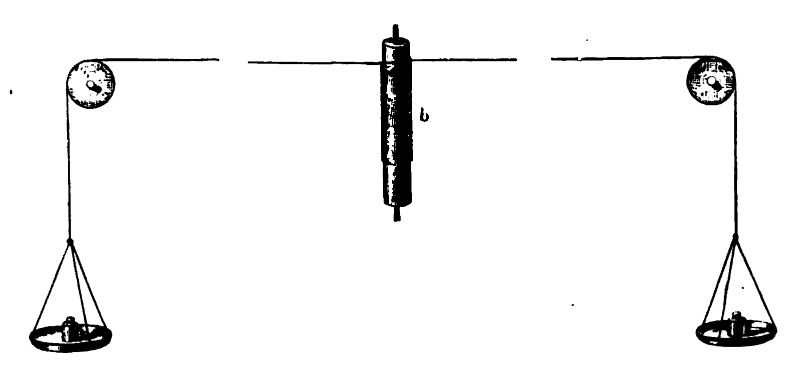
Digitized by Google

die JOULE so anstellte, lieferten zunächst Werte für das mechanische Wärmeäquivalent, das man seither auch häufig zu seinen Ehren als die JOULEsche Zahl J bezeichnet, welche zwar alle von derselben Größenordnung waren, aber doch noch erheblich auseinandergingen. Erst später gelang es durch sehr sorgfältige Versuche zu gut übereinstimmenden Werten zu gelangen. Außer JOULE gab auch HIRN eine Reihe von Methoden zur Messung von J an. Diese Methoden von JOULE und HIRN sind grundlegend für alle späteren Messungen geworden. Ihnen schließen sich noch einige, mehr theoretisch als praktisch wichtige Methoden an.

II. Die Methoden von Joule, Hirn u. a. zur Messung von J.

a) Umwandlung von Arbeit in Wärme vermittelst des elektrischen Stromes (JOULEsche Wärme).

5. JOULE[1] untersuchte zunächst die Wärmeentwickelung von Strömen, die durch Magnetinduktion erzeugt wurden. Er ließ eine Drahtrolle, die auf einen Eisenkern gewickelt war, zwischen den Polen eines Hufeisenmagnets rotieren und zwar innerhalb eines Kalorimetergefäßes. Die erzeugte Stromstärke einerseits und die entstandene Temperaturerhöhung im Kalorimeter andererseits wurden gemessen und es ergab sich so das JOULEsche Gesetz, daß die in der Zeiteinheit erzeugte Wärmenge *caeteris paribus* dem Quadrat der Stromstärke proportional ist.



Figur 110.

Dasselbe Gesetz hatte JOULE früher bereits für die galvanischen Ströme bewiesen, welche durch galvanische Elemente erzeugt wurden. Er zeigte auch, daß die in einem Eisenkern allein, ohne umgebende Spule, durch Rotation von den Polen eines Elektromagneten erzeugte Wärme proportional dem Quadrat der in dem Elektromagneten angewendeten Stromstärke ist, was sich aus der Erzeugung der FOUCAULTschen Ströme und ihrer Umsetzung in Wärme erklärt. Es kam nun darauf an, die zur Drehung der Spule nötige Arbeit zu messen. Zu dem Zwecke wurde, wie Figur 110 zeigt, die Achse b eines Zentrifugalapparats, durch welchen mittels Schnur und Übersetzung der Anker zwischen den Polen des Elektromagnets gedreht wurde, mit einer doppelten Schnur von feinem Zwirn umwunden, und die Schnüre wurden über zwei sehr leicht bewegliche Rollen geleitet. An

[1] J. P. JOULE, Phil. Mag. (3) **23**. 263. 343. 435. 1843; M. W. p. 1—40.

Digitized by Google

den Schnüren waren Wagschalen befestigt, in welche man nach vorhergehenden Messungen so viel Gewichte legen konnte, daß die Achse mit einer bekannten Geschwindigkeit sich drehte, nachdem man sie zunächst mit der Hand in Drehung versetzt hatte.

So waren 5 Pfund 3 Unzen (2,35303 kg) in jeder Schale nötig, um die Achse in der Geschwindigkeit von 600 Touren pro Minute zu erhalten, während der Elektromagnet erregt war. Der Leerlauf in dieser Geschwindigkeit wurde durch 2 Pfund 13 Unzen (1,27574 kg) aufrecht erhalten, so daß zur Drehung des Ankers nötig waren 1,07729 kg. Die Geschwindigkeit, mit der die Gewichte dabei fielen, war 517 Fuß in 15 Minuten (157,535 m in 15 Minuten). Es wurde dabei in dem Kalorimeter in 15 Minuten eine Temperaturerhöhung von 1,85° F erreicht. Da aber außer in dem Kalorimeter noch in dem übrigen Teile des Schließungskreises Wärme erzeugt wurde, ferner in dem Eisen des Ankers FOUCAULTsche Ströme erzeugt wurden und durch die Funken Energie verloren ging, so berechnet sich die ganze Temperaturerhöhung auf 2,46° F (= 1,3667° C). Der Wasserwert des Kalorimeters war = 1,114 Pfund Wasser (0,50530 kg). Die erzeugte Wärme ist daher 0,69073 Cal. Da die dazu nötige Arbeit $= 2 \times 1{,}07729 \times 157{,}535 = 339{,}42$ Kilogrammeter war, so ergab sich das mechanische Wärmeäquivalent zu

$$J = \frac{339{,}42}{0{,}69073} = 491 \frac{\mathrm{m} \cdot \mathrm{kg}}{\mathrm{Cal.}} \quad .$$

So machte JOULE in derselben Weise noch eine Reihe von weiteren Versuchen, die mehr oder minder übereinstimmende Werte ergaben und deren Schluß war, daß das mechanische Wärmeäquivalent = 838 Fußpfund ist, wobei als Einheit der Wärmemenge diejenige genommen ist, die 1 Pfund Wasser um 1° F erhöht. In Kilogrammetern und Celsiusgraden ausgedrückt, ergibt sich so (in Manchester)

$$J = 459{,}62 \frac{\mathrm{m} \cdot \mathrm{kg}}{\mathrm{Cal.}} \quad .$$

b) Umwandlung von Arbeit in Wärme vermittelst der Reibung von Flüssigkeiten in kapillaren Röhren.

6. Am Schluß des eben genannten Aufsatzes führt JOULE[1] kurz an, daß er einen Apparat benutzt habe, welcher aus einem Stempel bestand, der von einer Anzahl Löchern durchbohrt war und der in einem Glasgefäß von ungefähr 7 Pfund Wasser arbeitete. Er erhielt dadurch für J den Wert 770 Fußpfund pro 1° F, d. h.

$$424{,}6 \text{ m} \cdot \text{kg pro } 1^{\circ}\text{ C} \quad .$$

c) Umwandlung von Arbeit in Wärme durch Verdichtung und Verdünnung der Luft.

7. In einer folgenden Arbeit untersuchte JOULE[2] die Wärmeerzeugung bei rascher Kompression von Luft. Zu diesem Zwecke brachte er das Gefäß, in welchem die Luft komprimiert wurde, selbst in ein Kalorimeter, in welchem er

[1] J. P. JOULE, M. W., p. 38. — [2] J. P. JOULE, Phil. Mag. (3) **26**. 369. 1845; M. W., p. 56 ff.

Digitized by Google

die Temperaturerhöhung des Wassers durch ein sehr genaues Thermometer, das noch $^1/_{200}{}^0$ F zu messen gestattete, bestimmte. In dem Kompressionsgefäß wurde die Luft durch eine Druckpumpe auf etwa 22 Atmosphären verdichtet. Die dabei entstehende Temperaturerhöhung des Kalorimeters wurde bestimmt. Die durch die Reibung der Pumpe und die Bewegung des Wassers allein herrührende Temperaturerhöhung wurde durch besondere Versuche ermittelt. Bei einem Versuch ergab sich z. B. die Temperaturerhöhung des Kalorimeters, schon korrigiert wegen der Pumpenreibung und der äußeren Strahlung, zu 0,285° F. Der Wasserwert des Kalorimeters war bestimmt und es entsprach diese Temperaturerhöhung einer Wärmemenge von 13,628 engl. Cal. (Pfund, Grade F).

Die Arbeit bestimmte sich nach dem MARIOTTEschen Gesetz aus dem Anfangs- und Enddruck und dem Volumen des Rezipienten zu 11220,1 Fußpfund. Es ergab sich daher das mechanische Wärmeäquivalent

$$J = \frac{11\,220,20}{13,628} = 823 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 451,4 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

Als Mittel aus einer Reihe solcher Versuche, die sich durch den Grad der Kompression unterschieden, erhielt JOULE so

$$J = 797 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 436,1 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

In ähnlicher Weise, nur umgekehrt, machte JOULE auch Versuche, bei denen in dem Rezipienten zuerst komprimierte Luft enthalten war, die dann in die Atmosphäre austrat. Die dabei entstehende Abkühlung im Kalorimeter wurde gemessen und ergab in verschiedenen Versuchsreihen

$$J = 820,\ 814,\ 760 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 449,8,\ 446,5,\ 416,8 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

d) Umwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung von Flüssigkeiten und festen Körpern.

8. Die ausführlichsten und genauesten Messungen von J stellte JOULE an, indem er durch Reibung Wärme erzeugte. In einer ersten kürzeren Abhandlung[1] gab er Versuche an, die er mit Wasser und Wallratöl angestellt hatte, in denen er Schaufelräder bewegte. Aus diesen Versuchen ergaben sich die Werte

$$J = 781,8,\ 782,1 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 428,8,\ 430,0 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

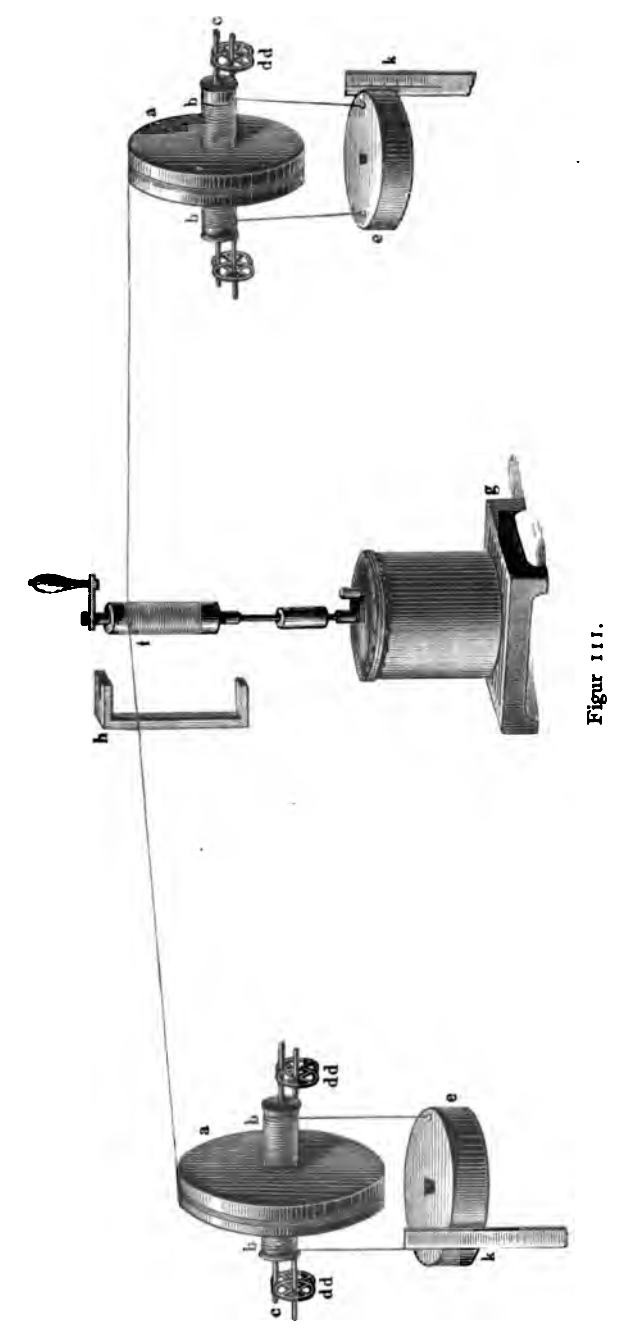
Viel genauere und sorgfältigere Versuche aber stellte JOULE in einer folgenden ausführlichen Arbeit an[2], bei deren Abfassung die Lehre von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit allmählich schon mehr Boden unter den Physikern gewonnen hatte.

9. Reibung von Wasser. Ein messingenes Schaufelrad mit acht Reihen sich drehender Flügel, welche zwischen vier Reihen feststehender Arme arbeiten.

[1] J. P. JOULE, Phil. Mag. (3) **31**. 173. 1847. — [2] J. P. JOULE, Phil. Trans. 1850. p. 61; M. W. p. 87 ff.

Digitized by Google

dreht sich in einem kupfernen Gefäß. Das Rad konnte in Bewegung gesetzt werden und die bei der Bewegung nötige Arbeit konnte zugleich gemessen werden durch eine Vorrichtung, welche in Figur 111 dargestellt ist. Eine Walze f, welche leicht mit der Achse des Reibungsapparats (der in dem auf dem Schemel g stehenden Gefäß sich befindet) in Verbindung gebracht werden konnte, enthielt aufgewickelt eine doppelte Schnur, welche an den beiden Trommeln $a\,a$ befestigt war und auf sie aufgewunden war. Die Achsen dieser Trommeln liefen leicht und fast ohne Reibung in den Friktionsrädern $d\,d$. Auf den Trommeln $b\,b$, die an $a\,a$ befestigt waren, waren Schnüre aufgewickelt, die die Gewichte $e\,e$ trugen, deren augenblicklicher Stand bezw. Geschwindigkeit an den Maßstäben $k\,k$ abgelesen werden konnte. Die Gewichte (Bleiklötze) wogen jedes 29 Pfund engl., bei anderen Versuchen 10 Pfund engl. (13,1542 bezw. 4,5359 kg). Sie hatten eine Fallhöhe von ungefähr 63 Zoll (1,6 m), bis sie auf den Boden aufschlugen. Es wurde jedesmal die Temperaturerhöhung des Wassers gemessen und dann ein weiterer Versuch gemacht, ohne daß der Reibungsapparat in Gang war, um die Strahlung zu messen. Bei der ersten Reihe von Versuchen hatten die Bleiklötze samt dem Stück Schnur, das mitzog, Gewichte von 203 066 und 203 086 Gran. (11,9933 und 11,9955 kg). Die Fallgeschwindigkeit der Gewichte war 2,42 Zoll pro Sekunde (0,060 842 m/sec). Die Zeit jedes Versuchs betrug 35 Minuten. Nach jedem Aufschlagen wurden die Gewichte wieder aufgezogen und die Reibung erneuert, 20 solche Operationen machten einen Versuch. Es war z. B. beim ersten Versuch



Figur 111.

Digitized by Google

	Gesamtfallhöhe der Gewichte in Zoll	Mittlere Temperatur der Luft	Temperatur des Apparats		Gewinn an Temperatur
			Anfang	Ende	
Reibung . . .	1256,96	57,698° F.	55,118° F.	55,774° F.	0,656° F.
Strahlung . . .	0	57,868	55,774	55,882	0,108

Als Mittel aus 40 solchen Versuchen ergab sich als Temperaturzunahme des Apparats durch die Reibung allein (ohne Strahlung) 0,563209° F. Der Wasserwert aller einzelnen Teile des Apparats wurde teils gemessen, teils berechnet und es ergab sich so die ganze entwickelte Wärmemenge zu 7,842299 engl. Cal. (1,9762 Cal.). Die Arbeit bestimmte sich folgendermaßen. Die Gewichte betrugen (bei einem Versuch) 406152 Gran (23,9878 kg). Die Größe der Reibung ergab sich durch besondere Versuche gleich 2837 Gran. Es blieb folglich als wirksames Gewicht übrig 403315 Gran = 23,8200 kg. Diese fielen im ganzen 1260,248 Zoll oder korrigiert wegen der Endgeschwindigkeit 1260,096 Zoll, was einer Arbeit von 6050,186 Fußpfund entspricht. Da aber außerdem die Elastizität der Stricke noch, nachdem die Gewichte den Boden erreicht hatten, 16,928 Fußpfund Arbeit leisteten, so ist die korrigierte Arbeit 6067,114 Fußpfund, und daher

$$J = \frac{6067{,}114}{7{,}842299} = 773{,}64 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 424{,}30 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

10. Reibung von Quecksilber. Der Apparat für Reibung von Quecksilber war kleiner als der für Wasser benutzte, hatte sechs drehbare und acht feste Flügel und bestand aus Eisen. Um die Wärmekapazität des Apparats zu bestimmen, wurde er, im ganzen erwärmt, in ein Wasserkalorimeter gebracht und dessen Temperaturerhöhung gemessen. Im übrigen wurden die Versuche ganz ebenso angestellt, wie die für Wasser. Als Mittel aus einer ersten Serie ergab sich

$$J = 773{,}762 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 424{,}37 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

Als Mittel aus einer zweiten Serie

$$J = 776{,}303 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 425{,}77 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

11. Reibung von Gußeisen auf Gußeisen. Auch die Reibung fester Körper benutzte JOULE, indem er, wie Figur 112 zeigt, vermittelst der Achse a ein Rad b in Umdrehung versetzte, das eben abgeschliffen war. An dieses Rad konnte vermittelst des Hebels f und des Rahmens c ein feststehendes Rad d mit regulierbarem Drucke angedrückt werden. Der ganze Apparat war mit Quecksilber gefüllt. In zwei Serien von Versuchen ergab sich so

$$J = 776{,}997 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 426{,}14 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}}$$

und

$$J = 774{,}880 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 425{,}00 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

Als Mittel aus allen diesen Versuchen ergibt sich folgendes. Korrigiert man die Gewichte auf den leeren Raum und setzt man die spezifische Wärme des Wassers zwischen 13 und 15° gleich 1, so ist

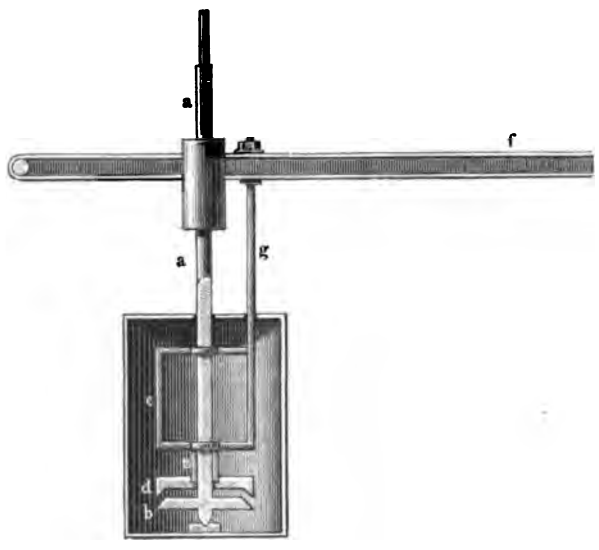
$$J = 772 \frac{\text{Fußpfund}}{\text{engl. Cal.}} = 423{,}4 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

Digitized by Google

Auf das C.G.S.-System umgerechnet, geben diese ersten Versuche den Wert

$$J = 4{,}174 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad \text{für die } 14^0\text{-Kalorie.}$$

Ähnliche weniger genaue Versuche mit Reibung von Metallen in Quecksilber machte FAVRE[1] 1858 und erhielt dabei den Wert 413,2 m·kg. Auch HIRN[2] machte eine große Anzahl von Reibungsversuchen und erhielt dabei Werte zwischen 400 und 450 m·kg.



Figur 112.

12. Abgesehen von der größeren oder geringeren Genauigkeit dieser Resultate zeigten die Versuche JOULES also mit Evidenz, daß der Satz von der Äquivalenz von Arbeit und Wärme richtig ist. Auch war bei der Sorgfalt, mit der JOULE seine Messungen angestellt und diskutiert hatte, die von ihm gefundene Zahl für J als im wesentlichen richtig anzusehen. Gegenüber diesen Beobachtungen haben einige andere kurz danach angestellte keine erhebliche Bedeutung, insofern sie wesentlich abweichende Werte von J ergeben, sondern sie sind von Interesse hauptsächlich deshalb, weil sie zum Teil noch andere Methoden zur Bestimmung von J benutzen. Dies sind hauptsächlich die interessanten Versuche von HIRN[3], von denen folgende angeführt werden mögen.

e) Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Stoß.

13. HIRN brachte zwischen einen starken parallepipedischen Steinblock von 941 kg Gewicht und einen eisernen Zylinder (Widder) von 350 kg Gewicht einen Bleiklotz an (von ca. 3 kg Gewicht), welcher eine Höhlung zur Aufnahme von Wasser und des Thermometers hatte. Der Widder wurde um bestimmte Höhen gehoben, die Ausweichung des Steinblockes gemessen. Daraus ergab sich die durch den Stoß verlorene lebendige Kraft, die zur Erwärmung des Bleies dienen mußte. Die so entstandene Wärmemenge wurde durch das Thermometer nach Bestimmung des Wasserwertes gemessen. Es ergab sich so z. B. bei einer Arbeit von 280,42 kg eine Wärmeerzeugung von 0,65955 Cal., woraus

$$J = 425{,}2 \, \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}}$$

sich berechnet.[4]

---

[1] P. A. FAVRE, C. R. **46**. 337. 1858. — [2] G. A. HIRN, Théorie méc. de la chaleur **1**. 1861. — [3] G. A. HIRN, Récherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur 1858. p. 1; Théorie mécanique de la chaleur **1**. 1865. — [4] s. P. KOTURNITZKI, Journ. russ. phys.-chem. Ges., Phys. T., **37**. 11. 1905; Beibl. **29**. 1208. 1905.

Digitized by Google

f) Verwandlung von Wärme in Arbeit durch Dampf- und Kältemaschinen.

14. Die wichtigsten und zu seiner Zeit interessantesten Versuche aber stellte HIRN[1] über das mechanische Wärmeäquivalent dadurch an, daß er dasselbe aus der Verwandlung von Wärme in Arbeit bestimmte, wie sie von Dampfmaschinen geleistet wird. Diese Versuche waren zu der damaligen Zeit deswegen von besonderer Wichtigkeit, weil sie den Satz von der Erhaltung der Energie auf schlagende Weise bestätigten. Heutzutage wird bei allen Messungen über Dampfmaschinen oder Kältemaschinen diese Bilanz als notwendige Probe auf die Richtigkeit der Messungen angesehen. Die Bilanz besteht bei Dampfmaschinen darin, daß die ganze, dem Zylinder zugeführte Wärmemenge abzüglich der im Kondensator wieder gewonnenen Wärmemenge gleich der gesamten Arbeit sein muß, welche die Dampfmaschine dabei leistet, falls man die Wärmemengen mit J multipliziert. Und bei Kältemaschinen besteht die Bilanz darin, daß die gesamte, dem Refrigerator entzogene Wärmemenge (mit J multipliziert) plus der zum Betrieb des Kompressors notwendigen Arbeit gleich der gesamten an den Kondensator abgegebenen Wärmemenge (mit J multipliziert) sein muß. Offenbar hat man, wenn man die Wärmemenge und die Arbeit unabhängig mißt, dadurch auch die Mittel, um J zu bestimmen.

Dies tat nun HIRN, und obwohl die so ermittelten Werte von J durchaus keinen Anspruch machen können, als gleichwertig mit den aus den feinen Versuchen von JOULE bestimmten zu gelten, sind sie doch in Anbetracht der komplizierten Verhältnisse, aus denen sie gewonnen sind, von besonderem Interesse. Die Wärmemengen, die dem Zylinder zugeführt wurden, wurden durch die Menge des verdampften Wassers und die Temperatur der Überhitzung aus den REGNAULTschen Zahlen bestimmt, die Wärmemenge, die im Kondensator abgegeben wurde, durch die Menge des Einspritzwassers und die Temperatur desselben ermittelt. Die durch Strahlung nach außen abgegebene Wärme wurde allerdings nicht bestimmt, sondern möglichst klein gemacht. Bei neueren Versuchen derselben Art bestimmt man diese Strahlung, die nicht unbeträchtlich ist, ebenfalls direkt. Endlich wurde die Arbeit der Dampfmaschine durch Indizieren gemessen. Die einzelnen Beobachtungen geben weit auseinander stehende Werte für J. Als Mittel aus allen Zahlen hat CLAUSIUS[2] den Wert $J = 413$ berechnet. Wie viel genauere Werte von J man heute nach dieser Methode bestimmen könnte, zeigen unter anderem die Versuche an Kältemaschinen, welche in der Versuchsanstalt für Kältemaschinen in München von SCHRÖTER[3] angestellt wurden. Die Bilanz ergab sich bei diesen gewöhnlich innerhalb $1\,^0/_0$ richtig.

g) Verwandlung von Arbeit in Wärme durch den Ausfluß von Wasser unter hohem Drucke.

15. Ähnlich wie JOULE (oben p. 541) brachte auch HIRN[4] Wasser durch eine Kapillare zum Ausströmen und bestimmte die dabei entstehende Wärmemenge. Das Wasser wurde durch eine Druckpumpe durch die Kapillare hindurchgetrieben. Der Druck auf die Fläche des Stempels der Pumpe, welche $0{,}000\,368\ \mathrm{m}^2$ Fläche hatte, betrug 167 kg. Das aus diesem Versuch sich ergebende Wärmeäquivalent war $J = 433\ \frac{\mathrm{m \cdot kg}}{\mathrm{Cal.}}$.

[1] G. A. HIRN, l. c. — [2] R. CLAUSIUS, Fortschr. d. Phys. 1885. p. 21. — [3] M. SCHRÖTER, Vergleichende Versuche an Kältemaschinen. München 1890. Auch weitere Versuche in Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (Ztschr. des polytechn. Vereins). München 1892—1894. — [4] G. A. HIRN, l. c.

Digitized by Google

h) Andere indirekte Methoden.

16. **Verwandlung von Wärme in Arbeit oder umgekehrt durch Vermittelung von gesättigten Dämpfen.** Aus der mechanischen Wärmetheorie (s. d.) ergibt sich für die Verdampfungswärme r von Flüssigkeiten die Formel

$$r = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT}(s - \sigma) \quad ,$$

worin P der Druck des gesättigten Dampfes, s das spezifische Volumen gesättigten Dampfes, σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit ist. Da REGNAULT für eine Reihe von Flüssigkeiten r und P in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur genau gemessen hat, da ferner σ leicht zu bestimmen ist, so kann man aus dieser Formel J berechnen, falls man s kennt. Es ist aber gerade die Messung von s eine sehr schwierige, und obwohl in der letzten Zeit mehrfache Bestimmungen von s ausgeführt wurden (s. den Artikel „Dämpfe"), so ist doch auf diese Weise ein genauer Wert von J nicht zu ermitteln. PEROT[1] fand mit den von ihm bestimmten Werten von s für J die Zahl $4{,}167 \cdot 10^7$ Erg $= 424{,}8 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}}$.

17. **Verwandlung von Arbeit in Wärme vermittelst FOUCAULTscher Ströme.** Schon JOULE hatte bei seinen ersten Experimenten die FOUCAULTschen Ströme in Rechnung gezogen.

In direkter Weise wendete zuerst VIOLLE[2] diese Methode an, indem er eine Kupferscheibe zwischen den Polen eines Elektromagneten in einem Kalorimeter rotieren ließ und die zur Rotation aufgewendete Arbeit und die durch die FOUCAULTschen Ströme erzeugte Wärme maß. Die von ihm erhaltenen Werte $J = 434{,}9$ bis $J = 437{,}4$ m·kg sind zu groß.

In ähnlicher Weise schlagen D'ARSONVAL[3], L. WEBER[4] und BAILLE und FERRY[5] vor, die Arbeit, die ein Drehfeld auf einen Kupferzylinder ausübt, in Wärme zu verwandeln.

18. **Bestimmung von J aus der Temperaturerniedrigung gespannter Drähte.** Die THOMSONsche Formel für die Temperaturänderung eines plötzlich gespannten Drahtes (s. „mechanische Wärmetheorie")

$$\vartheta = -\frac{T \alpha P}{J w c} \quad ,$$

in welcher T die absolute Temperatur, P das angehängte Gewicht, c die spezifische Wärme, α den Ausdehnungskoeffizienten und w das Gewicht der Längeneinheit des Drahtes bedeuten, kann man auch zur Messung von J benutzen, wenn man ϑ und die rechts stehenden Größen benutzt. Natürlich ist das eher eine Formel zur Berechnung von ϑ aus J, als zur Messung von J aus ϑ. Indes hat HAGA[6] doch verhältnismäßig gute Werte durch Messung aller in Betracht kommenden Größen erlangt, nämlich

$$J = 437{,}8 \text{ und } 428{,}1 \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal.}} \quad .$$

---

[1] A. PEROT, Journ. de Phys. (2) **7.** 129. 1888. — [2] J. VIOLLE, Ann. Chim. Phys. (4) **22.** 64. 1870. — [3] D'ARSONVAL, Lum. él. **39.** 534. 1891. — [4] L. WEBER, Verh. Ges. Naturf. Lübeck **2.** 30. 1895. — [5] J. B. BAILLE u. C. FERY, C. R. **126.** 1494. 1898. — [6] H. HAGA, WIED. Ann. **15.** 1. 1882.

Digitized by Google

III. Demonstrations- und Unterrichtsapparate zur Bestimmung von J.

19. Eine Reihe von verhältnismäßig einfachen Apparaten erlauben das mechanische Wärmeäquivalent im Unterricht ziemlich genau zu bestimmen. PULUJ[1] hat einen sehr einfachen viel benutzten Apparat konstruiert, um nach der Reibungsmethode das mechanische Wärmeäquivalent zu bestimmen. Durch eine Schwungmaschine wird eine vertikale Achse gedreht, auf welcher zwei genau mit Reibung ineinander passende Hohlkegel aus Eisen sitzen. Der Hohlraum ist mit Quecksilber gefüllt, in welches ein Thermometer taucht. Der innere Kegel, der über den äußeren herausragt, trägt auf seinem Deckel einen Holzbalken, welcher mittels einer Schnur, die über eine Rolle geht, mit einer Wagschale mit Gewichten verbunden ist. Man dreht den Apparat gleichmäßig und belastet die Wagschale so, daß sie in bestimmter Stellung in Ruhe bleibt. Diese Methode der Arbeitsmessung ist von HIRN zuerst angegeben worden. Daraus findet man die mechanische Arbeit. Die Reibung der Kegel erzeugt die Wärme, welche direkt gemessen wird. Auf diese Weise erhielt PULUJ den Wert

$$J = 426{,}6\ \mathrm{m} \cdot \mathrm{kg} \quad .$$

SAHULKA[2] erhielt mit diesem Apparat, bei kleiner Veränderung desselben,

$$J = 426{,}26\ \mathrm{m} \cdot \mathrm{kg} = 4{,}19 \cdot 10^7\ \mathrm{Erg} \quad .$$

Der von PULUJ erhaltene Wert stimmt bis auf 1 Promille mit dem durch die sorgfältigsten Präzissionsmessungen erhaltenen (s. den Schluß dieses Aufsatzes) zufällig überein.

Bei einem Apparat von CHRISTIANSEN[3] ist die Anordnung für die Reibung ähnlich wie bei JOULE, die Anordnung für die Arbeitsmessung ähnlich wie bei PULUJ.

SLOTTE[4] benutzt einen Apparat ähnlich, wie TYNDALL, bei dem ein rotierender Kupferzylinder durch angepreßte Korke gebremst wird. Die Bremsarbeit wird durch Federspannung und Geschwindigkeit, die erzeugte Wärme durch Temperaturerhöhung von Wasser gemessen.

GRIMSEHL[5] benutzt einen sich mit Reibung bewegenden Kupferkonus gleich selbst als Luftthermometer und konstruiert daraufhin einen Apparat.

Die Methode der JOULEschen Wärme wurde von AYRTON und HAYCRAFT[6] in der Weise angewendet, daß ein breiter dünner Manganindraht, durch den der Strom floß, gleich als Rührer für das Wasserkalorimeter wirkte. Ein von ihnen bestimmter Wert ist $J = 4{,}195 \cdot 10^7\ \mathrm{Erg} = 427{,}6 \frac{\mathrm{m} \cdot \mathrm{kg}}{\mathrm{Cal.}}$.

IV. Präzisionsmessungen.

20. Von den im vorhergehenden angeführten Methoden sind manche wegen ihrer Schwierigkeit, manche wegen der vielen zu bestimmenden Größen nicht geeignet zu einer möglichst genauen Bestimmung von J. Von allen Methoden haben sich für solche Zwecke nur drei als aussichtsvoll erwiesen, nämlich 1. die Bestimmung aus der Differenz der spezifischen Wärmen (R. MAYERsche

---

[1] J. PULUJ, POGG. Ann. **157**. 437. 1876. — [2] J. SAHULKA, WIED. Ann. **41**. 748. 1890. — [3] C. CHRISTIANSEN, ibid. **48**. 374. 1893. — [4] K. F. SLOTTE, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **15**. 12. 1902. — [5] F. GRIMSEHL, Phys. Ztschr. **4**. 568. 1903. — [6] W. E. AYRTON und H. C. HAYCRAFT, Phil. Mag. (5) **39**. 160. 1895.

Digitized by Google

Methode), 2. die Bestimmung aus der direkten Erzeugung von Wärme durch Reibung in Wasser (JOULEsche Methode), 3. die Bestimmung durch die indirekte elektrische Methode der JOULEschen Wärme. Und zwar ist von diesen drei Methoden die erste am wenigsten geeignet, weil sie noch manche schwer genau zu bestimmende Größen enthält, die zweite und dritte dagegen sind von einer Reihe von Experimentatoren so ausgearbeitet worden, daß die Resultate auf wenige Promille übereinstimmen.

A. Bestimmung von J aus der Differenz der spezifischen Wärmen der Gase.

21. Die Formel, welche die mechanische Wärmetheorie in ihrer Anwendung auf ein vollkommenes Gas gibt, und welche ROBERT MAYER zu seiner ersten Berechnung von J benutzt hatte, ist

$$J = \frac{R}{c_p - c_v} \quad .$$

Darin ist R die Konstante des Gasgesetzes

$$p v = R T \quad .$$

Da die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volumen bekanntlich nicht (oder nicht leicht) bestimmbar ist, wohl aber das Verhältnis $c_p / c_v = k$, so wird

$$J = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right)} = \frac{R k}{c_p (k-1)} \quad .$$

Die Aufgabe besteht also zunächst in der genauen Messung von R, k, c_p.

Es ist jedoch bei dieser Formel zu bemerken, daß sie auf der Annahme eines vollkommenen Gases beruht und infolgedessen bei wirklichen Gasen Abweichungen und Ungenauigkeiten ergeben muß.

Für homogene Körper jeden Aggregatzustandes folgt aus der mechanischen Wärmetheorie (s. den Aufsatz „Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie") ohne Vernachlässigung die Formel

$$c_p - c_v = \frac{T}{J} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad .$$

Darin ist $(d v / d T)_p$ die Volumenzunahme bei konstantem Druck und $(d p / d T)_v$ die Druckzunahme bei konstantem Volumen, wenn die Temperatur wächst.

Setzt man $c_p / c_v = k$, so folgt

$$J = \frac{T}{c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right)} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad .$$

Folgt das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz

$$p v = R T \quad ,$$

so ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad , \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad ,$$

also

$$\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R^2}{p \cdot v} = \frac{R}{T}$$

und

$$J = \frac{R k}{c_p (k-1)} \quad .$$

Digitized by Google

Sind aber Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz vorhanden, so kann der Ausdruck für J komplizierter werden. Zwar, wenn man das VAN DER WAALSsche Gesetz annimmt, ist das dann nicht der Fall, wenn man darin das Glied a/v^2 als klein ansehen kann. Denn aus

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

folgt dann

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad , \qquad \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{a}{v^2}} \quad ,$$

also

$$\frac{dp}{dT}\,\frac{dv}{dT} = \frac{R^2}{(v - b)\left(p + \frac{a}{v^2}\right)} = \frac{R}{T} \quad .$$

Muß man aber a/v^2 berücksichtigen, so ergeben sich komplizierte Ausdrücke.

22. Ohne jede Theorie zu benutzen, kann man versuchen, direkt aus den Versuchen an Gasen $(dv/dT)_p$ und $(dp/dT)_v$ möglichst genau zu entnehmen. Diese Werte werden aber selbst vom Druck bezw. Volumen abhängig sein und es ist dann doch wieder ganz unbestimmt, welche Werte man nehmen muß, wenn nicht die genaue Zustandsgleichung bekannt ist.

Der Wert von c_p ist für Luft von REGNAULT zu 0,2375 im Mittel bestimmt worden, wobei scheinbar die Nullgradkalorie, in Wirklichkeit eine Kalorie zwischen 10 und 20° genommen wurde. Nach der Diskussion von WARBURG[1] scheinen die kalorimetrischen Resultate von REGNAULT wegen der Variation der spezifischen Wärme des Wassers und wegen der Abweichung der Quecksilberthermometer vom Wasserstoffthermometer doch nur Unsicherheiten von 1 Promille zu besitzen.

Größer sind die Abweichungen von k, die verschiedene Beobachtungen ergeben. Aus der oben p. 225 angeführten Zusammenstellung entnehmen wir

RÖNTGEN	$k = 1{,}4053$
KAYSER	$k = 1{,}4106$
WIEDEMANN	$k = 1{,}405$
MÜLLER	$k = 1{,}406$
LUMMER u. PRINGSHEIM	$k = 1{,}4015$
WEBSTER LOW	$k = 1{,}397$

Lassen wir selbst die letzte Angabe außer Betracht, obwohl auch AMAGAT 1,397 gefunden hat, so weichen doch die anderen Bestimmungen im Maximum um 6—7 Promille ab.

In den Wert von J geht aber der Faktor $k/k - 1$ ein und dieser wird nach den Zahlen von

KAYSER	$k = 3{,}4354$
RÖNTGEN	$k = 3{,}4673$
LUMMER u. PRINGSHEIM	$k = 3{,}4906$

Die extremen Werte weichen also um 16 Promille voneinander ab und die Werte von RÖNTGEN einerseits, von LUMMER und PRINGSHEIM andererseits noch um 7 Promille. Eine genauere Bestimmung von J ist also nur durch noch größere Genauigkeit von k zu erzielen.

[1] E. WARBURG, Referat über die Wärmeeinheit. Leipzig 1900. p. 7.

Digitized by Google

Leduc[1], der die Größen dp/dT und dv/dT für Gase aus den Beobachtungen durch eine empirische Formel darstellt, glaubt, daß wenigstens für Luft sich J mit einer Genauigkeit von $^1/_4\,^0/_0$ berechnen läßt zu

$$J = 4{,}189 \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

im Mittel. Für Kohlensäure sind die Abweichungen noch bedeutend größer. Indes ist auch für Luft die Unsicherheit mindestens dreimal so groß, als sie Leduc annimmt.

Es geht daraus hervor, daß sich diese Methode bisher nicht eignet, um J auf 1—2 Promille genau zu bestimmen.

B. Bestimmung von J vermittelst Wärmeerzeugung durch Reibung von Flüssigkeiten.

23. Die genauesten Messungen von J lassen sich durch die direkte Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme vermittelst der Reibung in Flüssigkeiten, speziell im Wasser des Kalorimeters ausführen.

Schon Joule hatte bei seinen älteren, oben Nr. 9 angeführten Versuchen für J den Wert 424,8 kg erhalten, der nur um $^1/_4\,^0/_0$ von dem Mittelwerte aller Versuche abweicht und der schon recht genau ist.[2]

Im Jahre 1878 führte Joule[3] eine neue sorgfältige Bestimmung von J nach dieser Methode aus, wobei er die Arbeit wieder ebenso maß, wie früher. Es wurde dabei z. B. bei einem Versuch die Wassermenge von 5124 g bei 15,5° C um ca. 2,8° C erhöht. Der Versuch dauerte 41 Minuten. Es ergab sich ihm direkt, daß im Mittel aus allen Versuchen 772,55 engl. Fußpfund in Manchester nötig sind, um 1 Pfund Wasser um 1° F zu erhöhen bei der Temperatur von 61,69° F = 16,5° C (Quecksilberthermometer).

Im C.G.S.-System heißt das, daß

$$J = 4{,}177 \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

ist, wobei als Kalorie die 16,5°-Kalorie genommen ist und die Temperatur mit Quecksilberthermometer gemessen ist. Nachdem Schuster[4] das Joulesche Thermometer mit einem Tonnelotschen verglichen hatte, welches auf das Stickstoffthermometer reduziert war, ergab sich, daß

$$J = 4{,}173 \cdot 10^7 \text{ Erg ist } (16{,}5^0 \text{ Calorie}) \quad .$$

Obwohl dieser Wert bis auf einige Zehntel Prozent mit den besten anderer Beobachter übereinstimmt, ist doch zu bedenken, daß er das Mittel aus Werten ist, die trotz aller Sorgfalt um mehr als $1\,^0/_0$ differieren. Die Hauptursache dieser Abweichungen zwischen den einzelnen Beobachtungen liegt wohl daran, daß die Rotationsbewegung unregelmäßig war und daß die Strahlungsverluste nicht vollständig korrigiert waren.

24. Die ausführlichste und genaueste Arbeit über die Wärmeerzeugung durch Reibung ist die von Rowland[5], deren Resultate etwas ausführlicher angegeben werden sollen.

Die erste Aufgabe, die sich Rowland stellte, war eine sehr sorgfältige Zurückführung seiner Quecksilberthermometer auf das Luftthermometer und auf die

---

[1] A. Leduc, C. R. **127.** 860. 1898. — [2] Reibungsversuche von E. A. Cowper und W. Anderson (B. A. Report 1887. p. 562) und H. B. Tatham (Journ. Frankl. Institut **120.** 449. 1885) haben, obwohl sie in großem Maßstabe ausgeführt waren, doch nur sehr rohe Werte von J ergeben ($4{,}14 \cdot 10^7$ bezw. $4{,}16 \cdot 10^7$) und haben nur noch historisches Interesse. — [3] J. P. Joule, Phil. Trans. **169.** 365. 1878. — [4] A. Schuster, Phil. Mag. **39.** 477. 1893. — [5] H. Rowland, Proc. Am. Soc. **15.** 75. 1879/80.

Digitized by Google

absolute Skala, wobei er als Gasgesetz nach den Versuchen von THOMSON und JOULE die Formel von RANKINE anwendete:

$$\frac{pv}{T} = R\left(1 - m\frac{T_0}{T}D\right) \quad ,$$

worin D die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Luft von 0^0, T_0 die Zahl 273, m eine Konstante ($0{,}33^0$ C) ist.

Die nächste wichtige Neuerung bestand darin, daß ROWLAND nicht von vornherein eine bestimmte Kalorie zugrunde legte, sondern daß er vielmehr für jede Temperatur des Kalorimeterwassers zwischen 5 und 40^0 die Arbeit zur Erwärmung desselben um 1^0 maß, so daß er das mechanische Wärmeäquivalent für jede t^0-Kalorie zwischen diesen Temperaturen bekam. Da sich zeigte, daß die Werte von J von 0 bis 30^0 abnahmen, so folgt daraus, daß die spezifische Wärme des Wassers von 0 bis 30^0 abnimmt, wenn man die Temperaturen mit dem Luftthermometer mißt, ein Resultat, welches seit dieser Zeit durch alle neueren Versuche von LÜDIN, BARTOLI und STRACCIATI, BARNES, DIETERICI u. s. w. bestätigt wurde (s. oben p. 174 und im folgenden die Versuche von BARNES und DIETERICI). Oberhalb 30^0 waren die Strahlungsverluste schon größer, so daß ROWLAND seine Zahlen für diese höheren Temperaturen selbst nicht für gleich sicher hält und es als möglich hinstellt, daß die spezifische Wärme des Wassers auch noch über 30^0 abnimmt.

Im übrigen war das Prinzip der Methode dasselbe, welches JOULE angewendet hatte, nur wurde mit viel größeren Kräften und Mitteln gearbeitet. In dem Wasserkalorimeter wurden Schaufelräder von besonderer Form gedreht. Die Drehung geschah durch einen Petroleummotor, der 200—250 Touren in der Minute machte, und die Arbeit, die dabei aufgewendet wurde, wurde im Prinzip ebenso gemessen, wie es JOULE bei den ersten oben erwähnten Versuchen getan hatte. Das Kalorimeter hing nämlich an einem Drahte und wäre durch die Reibung in Rotation versetzt worden, wenn nicht durch ein angebrachtes Drehungsmoment mit Gewichten die Drehung verhindert worden wäre. Die Arbeit dieses Kräftepaares wurde gemessen. Das Kalorimeter enthielt ungefähr 8400 g Wasser und pro Minute stieg die Temperatur um etwa $0{,}6^0$ C. Jeder Versuch bestand aus einer großen Menge von Teilversuchen, indem die Temperatur des Kalorimeters immer höher getrieben wurde (bis über 40^0) und fortlaufende Messungen der Arbeit vorgenommen wurden. Dadurch konnte ROWLAND nun für jede Temperatur des Kalorimeterwassers zwischen 5^0 und mehr als 40^0 das mechanische Wärmeäquivalent bestimmen. Es wurde immer die Arbeit gemessen, durch Registrieren, die zwischen $t - 5^0$ und $t + 5^0$ aufgewendet wurde. Ein Zehntel dieser Arbeit wurde als das mechanische Wärmeäquivalent für die Temperatur t^0 gemessen. Es ergab sich, daß die so gefundene Arbeit eine regelmäßige Abnahme zeigte, wenn man von 5^0 an zu höheren Temperaturen überging, bis zu 30^0. Darüber hinaus aber bis zu 40^0, bezw. soweit überhaupt beobachtet wurde, nahm die Arbeit wieder zu. Daraus folgt, daß die spezifische Wärme des Wassers von 0^0 bis 30^0 regelmäßig abnimmt, oberhalb 30^0 aber wieder zunimmt. Die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents auf diesem Wege liefert das schärfste Mittel, um diese Veränderlichkeit von c zu bestimmen. Die Mischungsmethode und andere kalorimetrische Methoden sind für gewöhnlich viel größeren Fehlerquellen ausgesetzt.

25. Die Resultate nun, zu denen ROWLAND gelangt ist, sind folgende. Bezieht man die Gewichte alle auf den leeren Raum und auf die Breite von Baltimore, wo $g = 9{,}8005$ ist, und nimmt man die spezifische Wärme des Wassers bei jeder von den angegebenen Temperaturen als 1 an, bestimmt man ferner die Temperaturen nach der absoluten Skala, indem man an dem Luftthermometer

Digitized by Google

noch die Korrekturen auf Grund der THOMSON-JOULEschen Versuche anbringt, so erhält man folgende Werte von J im C.G.S.-System Erg/cal:

Werte von J.

Temp.	Erg	Temp.	Erg	Temp.	Erg	Temp.	Erg
5°	4,212·10⁷	13°	4,194·10⁷	21°	4,177·10⁷	29°	4,170·10⁷
6	4,209	14	4,192	22	4,176	30	4,171
7	4,207	15	4,189	23	4,175	31	4,171
8	4,204	16	4,187	24	4,174	32	4,171
9	4,202	17	4,185	25	4,173	33	4,172
10	4,200	18	4,183	26	4,172	34	4,172
11	4,198	19	4,181	27	4,171	35	4,173
12	4,196	20	4,179	28	4,171	36	4,173

ROWLAND nimmt an, daß seine Zahlen zwischen 10 und 30° höchstens um 0,2% unsicher sind.

Die Thermometer, welche ROWLAND benutzte, waren BAUDINsche, welche von ihm mit dem Luftthermometer verglichen waren. Um die dabei etwa vorhandenen Fehler zu ermitteln, verglich DAY[1] die ROWLANDschen Thermometer mit drei TONNELOTschen, welche im Bureau von Sèvres auf das Wasserstoffthermometer bezogen waren. Ebenso verglichen WAIDNER und MALLORY[2] die ROWLANDschen Thermometer mit dem Platinthermometer von GRIFFITHS, welches seinerseits mit dem Stickstoffthermometer von Sèvres verglichen war. Die Korrekturen, die dadurch an den direkten ROWLANDschen Zahlen anzubringen sind, ergeben sich aus folgender Zusammenstellung von J in Erg:

Temperatur	ROWLANDS Luftthermometer	berechnet von DAY Wasserstoffthermometer	berechnet von WAIDNER und MALLORY Stickstoffthermometer
6°	4,209·10⁷	4,204·10⁷	—
10	4,200	4,196	4,195·10⁷
15	4,189	4,188	4,187
20	4,179	4,181	4,181
25	4,173	4,176	4,176
30	4,171	4,174	4,175
35	4,173	4,175	4,177

Während ROWLAND seinen Zahlen, wie erwähnt, eine Genauigkeit von 0,2% zuschreibt, hält AMES[3] die so korrigierten Zahlen, wenigstens bis zur Temperatur 30°, für noch genauer, bis auf 0,1%, während PERNET[4] die Möglichkeit eines systematischen Fehlers für gegeben betrachtet.

Die spezifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 25° ergibt sich nach diesen Versuchen aus folgenden Formeln:

$$c = c_{15}\,[1 - 0{,}000409\,(t - 15^0)] \quad \text{nach ROWLANDs Originalzahlen} \quad ,$$

$$c = c_{15}\,[1 - 0{,}00026\,\,(t - 15^0)] \quad \text{nach den Neuberechnungen} \quad .$$

26. Der Wert von J für die Temperatur 16,5° C, die JOULE benutzt hatte, ergibt sich

aus den Originalzahlen von ROWLAND zu $J = 4{,}188 \cdot 10^7$,

aus den Neuberechnungen zu $J = 4{,}186 \cdot 10^7$,

---

[1] W. S. DAY, Phil. Mag. (5) **44.** 169. 1897; **46.** 1. 1898. — [2] W. WAIDNER und F. MALLORY, Phil. Mag. (5) **44.** 165. 1897; Phys. Rev. **8.** 193. 1899. — [3] J. S. AMES, Congrès intern. de physique. Paris 1900. **1.** 188. — [4] J. PERNET, Festschrift, Naturf. Ges. Zürich 1896. p. 121.

Digitized by Google

während der oben angeführte Wert von JOULE für diese Temperatur

$$4{,}177 \cdot 10^7$$

und der von SCHUSTER korrigierte Wert

$$4{,}173 \cdot 10^7$$

beträgt, also eine Differenz von 2—3 Promille.

ROWLAND kritisierte auch die Versuche von JOULE[1] und fand, daß an den JOULEschen Zahlen einige Korrekturen angebracht werden müssen. JOULES Thermometer waren mit einem Thermometer von FASTRÉ verglichen. Nun zeigen aber, wie ROWLAND durch Vergleichung gefunden hat, die Thermometer von FASTRÉ zu hoch gegenüber dem Luftthermometer, und dadurch käme zu den JOULEschen Zahlen eine positive Korrektur von 0,3 %. Ferner ist die von JOULE angenommene spezifische Wärme des Kupfers 0,09515 vermutlich etwas zu groß; sie ist nur 0,922. Daraus ergibt sich eine positive Korrektion von 0,13 %, so daß im ganzen der Wert von JOULE etwas zu vergrößern wäre. Es ist oben (Nr. 23) angeführt, daß nach SCHUSTER[2] umgekehrt der JOULEsche Wert um 1 Promille zu verkleinern ist.

27. Eine weitere Bestimmung nach derselben Methode der Reibung unternahm MICULESCU.[3] Bei ihm wurden die reibenden Flügel durch eine Dynamomaschine getrieben, die etwa 1 Pferd leistete. Dieser Motor saß auf einem Balancier, einem beweglichen Gestell auf, welches sich je nach der Arbeit, die der Motor leistete, zu drehen suchte und nur durch bestimmte Gewichte wieder in die Normallage zurückgeführt wurde. Aus diesen Gewichten, der Tourenzahl und der Länge eines Hebelarmes läßt sich die Arbeit bestimmen. Die kalorimetrische Messung geschah nicht in der Weise, daß man die Temperatur des Wassers sich durch die Reibung dauernd erhöhen ließ, sondern umgekehrt dadurch, daß man stets frisches Wasser von regulierbarer Menge in das Kalorimeter einfließen ließ, so daß die Temperatur konstant blieb. Ob diese Methode, welche auch von HIRN zuweilen benutzt wurde, wirklich exakt ist, erscheint einigermaßen fraglich. Die Versuche von MICULESCU ergeben nun, wenn man die Schwerkraft von Paris ($g = 980{,}96$) zugrunde legt und die spezifische Wärme des Wassers zwischen 10^0 und 13^0 ($11\frac{1}{2}^0$-Cal., Stickstoffthermometer) gleich 1 ist, für J als Mittel aus 31 Versuchen

$$J = 4{,}1857 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Aus den ROWLANDschen Zahlen folgt für diese Einheiten

$$J = 4{,}197 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad ,$$

oder korrigiert

$$J = 4{,}195 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad ,$$

also eine Differenz von 2,5 Promille. AMES[4] macht auf die Unsicherheit der Bestimmung der Hebellänge bei MICULESCU aufmerksam, während GUILLAUME[5] eher das Temperaturintervall von 2^0 für zu groß hält. Doch könnte auch dieses an sich keinen Fehler von der angegebenen Größe bewirken.

28. Mit sehr großen Mitteln haben REYNOLDS und MOORBY[6] durch Bremsung das mechanische Wärmeäquivalent zu bestimmen gesucht. Die mechanische Arbeit wurde von einer Dreifach-Expansionsdampfmaschine geliefert, die bis zu 100 Pferden leisten und 400 Touren pro Minute annehmen konnte. Die Welle der Maschine wird durch ein besonderes hydraulisches Bremsdynamometer ge-

[1] H. ROWLAND, l. c., p. 179. — [2] A. SCHUSTER, Phil. Mag. 39. 477. 1895. — [3] C. MICULESCU, Journ. de Phys. (3) 1. 104. 1892; Phys. Rev. 1. 624. 1892. — [4] J. S. AMES, Congrès de phys. 1. 200. 1900. — [5] CH. E. GUILLAUME, ibid. — [6] O. REYNOLDS u. W. H. MOORBY, Phil. Trans. 190 A. 301. 1898.

Digitized by Google

bremst, das bei 100 Touren bis zu 30 Pferde aufnehmen konnte. Die durch die Bremsung erzeugte Wärme wurde gemessen, indem zufließendes Wasser von nahezu 0^0 bis nahezu 100^0 erwärmt wurde.

Es wurden immer drei Versuche mit voller Arbeit und drei Versuche mit etwa halber Arbeit gemacht, die entsprechenden Wärmemengen gemessen und aus der Differenz der Arbeiten und der entsprechenden Wärmemengen J berechnet. Bei der vollen Arbeit wirkt auf das Bremsdynamometer ein Drehmoment von etwa 1200 engl. Fußpfund auf, und bei der halben etwa 600. Im ersten Falle wurde ungefähr 960 engl. Pfund Wasser in 60 Minuten auf 100^0 erwärmt, im zweiten etwa 475. Außerdem wurden noch vier Versuche mit 400 Fußpfund Drehmoment gemacht. Die Versuche wurden in jeder Weise durch Korrektionen von den Fehlerquellen beseitigt. Die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung wurden bestimmt, die Gewichte wurden auf den leeren Raum bezogen und wegen der aufgelösten Luft und der Verdampfung u. s. w. korrigiert. Es ergab sich im Mittel

	Arbeit in engl. Fußpfund	Wärme in engl. Kalorien
1. Versuche mit voller Arbeit	134337403	172685
2. Versuche mit halber und drittel Arbeit	61355503	78867
Differenz:	72981900	93818

Es ergibt sich daraus, daß

eine mittlere englische Kalorie = 776,94 Fußpfund in Manchester

ist.

Drückt man die Arbeit in Erg aus und bezieht J auf die mittlere Grammkalorie (zwischen 0 und 100^0), so ergibt sich

$$1 \text{ mittlere Grammkalorie } (0 \text{ bis } 100^0) = 4{,}1832 \cdot 10^7 \text{ Erg.}$$

29. Aus dem Werte von ROWLAND für 15^0 (Stickstoffthermometer) $4{,}187 \cdot 10^7$ und diesem ergibt sich das Verhältnis der BUNSENschen Kalorie (mittleren) zur 15^0-Kalorie

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = \frac{4{,}1832}{4{,}187} = 0{,}9990 \quad .$$

Nach den letzten Bestimmungen von U. BEHN[1] ergibt sich dieses Ver-Verhältnis zu 0,9997; nach der Korrektion von DIETERICI[2] zu 0,9980, also bis auf 0,1 % gleich. Setzt man nach DIETERICI die mittlere Kalorie gleich 0,9980 Kalorien von 15^0, so wird der Wert von J nach den Verfassern

$$J = 4{,}1916 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Nach BEHNs direkten Bestimmungen ($c_{0-100}/c_{15} = 0{,}9997$) wird

$$\underline{\underline{J = 4{,}1845 \cdot 10^7}} \ (15^0 \text{ Kalorie}) \quad ,$$

was also bis auf 1 Promille mit dem Werte von ROWLAND übereinstimmt.

C. Bestimmung von J durch Erzeugung von Wärme mittels des elektrischen Stromes (Joulesche Wärme).

30. Statt mechanische Arbeit direkt in einem Kalorimeter in Wärme zu verwandeln und sie mechanisch zu messen, kann man sie auch erst in elektrische

[1] U. BEHN, DRUDEs Ann. 16. 653. 1905. — [2] C. DIETERICI, WIED. Ann. 16. 593. 1905.

Digitized by Google

Energie umwandeln und auf elektrischem Wege messen, indem man durch die JOULEsche Wärme die Kalorimeterflüssigkeit erwärmt.

Hat man einen Draht vom Widerstand w Ohm und herrscht an seinen Enden die Spannungsdifferenz E Volt und wird er von einem Strome i Ampère durchflossen, so ist die in der Zeit t erzeugte Wärme in 10^7 Erg

$$Q = \int i^2 w\, dt = \int E i\, dt = \int \frac{E^2}{w} dt \quad .$$

Man hat also zwei von den drei Größen E, i und w zu messen. Hält man E konstant, so kann man auch die zweite Formel schreiben

$$Q = E \int i\, dt = E e \quad ,$$

wo e die Zahl der Coulomb ist, die während der Zeit t durch den Stromkreis gehen und die man durch ein Voltameter messen kann.

Um genaue Bestimmungen zu erhalten, müssen alle zu messenden elektrischen Größen in absoluten Einheiten bekannt sein. Es liegt also allen derartigen Bestimmungen das elektrochemische Äquivalent des Silbers und das Ohm zugrunde. Die Schwierigkeiten und Fehlerquellen der kalorimetrischen Messungen sind dieselben wie bei der zweiten Methode, nur statt der rein mechanischen Arbeitsmessungen treten hier die elektrischen auf. Etwaige Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Ohm, Ampère (oder Volt) gehen bei dieser Methode in die Messung von J ein.

Diese Methode konnte erst genaue Resultate geben, als der Wert des Ohm und Ampère genau bestimmt war. Wenn nur die bei den Experimenten benutzten Einheiten genau bestimmt sind, so läßt sich die Umrechnung auf die heute festgelegten gewöhnlich machen. Die ersten Messungen nach dieser Methode von QUINTUS ICILIUS[1] und LENZ ergaben noch sehr ungenaue Werte (399,7 m · kg).

31. JOULE[2] machte im Jahre 1867 Experimente nach dieser Methode und legte den Wert des Ohm der British Association zugrunde. Er erhielt, von englischen Einheiten auf das C.G.S.-System umgerechnet, den Wert

$$4{,}2140 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Die Angaben von JOULE beziehen sich auf die Breite von Manchester, auf die Temperatur $18{,}6^0$, auf die B.A.-Einheit und auf das Quecksilberthermometer. Da nun nach den jetzt festgelegten Bestimmungen ist

$$1 \text{ Ohm} = 1{,}014 \text{ B.A.E.} \quad ,$$

also 1 B.A.E. = 0,9862 Ohm ist, so ist die erhaltene Zahl mit 0,9862 zu multiplizieren.

Danach erhält man für $18{,}6^0$ und Quecksilberthermometer

$$4{,}1558 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Durch Reduktion auf das Luftthermometer findet ROWLAND

$$4{,}1704 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad ,$$

während die ROWLANDschen Messungen für $18{,}6^0$ ergeben

$$4{,}1830 \cdot 10^7 \quad \text{oder korrigiert} \quad 4{,}1835 \cdot 10^7 \quad .$$

Es sind also Abweichungen von 3 Promille trotz aller Korrekturen vorhanden.

---

[1] QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. **101**. 69. 1857. — [2] J. P. JOULE, Rep. Committee El. Un. Lond. 1873. p. 175.

Digitized by Google

32. In derselben Weise wie JOULE machte auch H. F. WEBER 1878[1] Bestimmungen nach der elektrischen Methode und gab den Wert

$$J = 428{,}15 \text{ m}\cdot\text{kg}$$

in der Breite von Zürich, bezogen auf das Luftthermometer und bei 18°.

Da WEBER für die Siemenseinheit den Wert 0,9536 Ohm annimmt, während sie 0,9407 Ohm ist, so ist WEBERS Zahl mit 0,9864 zu multiplizieren und gibt so

$$J = 422{,}33 \text{ m}\cdot\text{kg} = 4{,}143\cdot 10^7 \text{ Erg}$$

einen erheblich zu kleinen Wert Auf die Ursache dieser Abweichung weist DIETERICI[2] hin.

33. Einige Bestimmungen nach dieser Methode mit Zuhilfenahme des Eiskalorimeters hat JAHN[3] angestellt. Er erhielt für J, bezogen auf die mittlere Kalorie (zwischen 0 und 100°) 426,56 m·kg, bezogen auf die gewöhnliche Kalorie (spezifische Wärme des Wassers zwischen 15 und 18° gleich 1 gesetzt) 430,56. Da er aber die Siemenseinheit gleich 0,942 Ohm annahm, statt gleich 0,9407 Ohm, so reduzieren sich seine Werte auf

$$\left.\begin{matrix} 425{,}97 \\ 430{,}00 \end{matrix}\right\} \frac{\text{m}\cdot\text{kg}}{\text{Cal.}} \quad \begin{matrix} \text{bezogen auf mittlere Kalorie} \\ \text{bezogen auf gewöhnliche Kalorie.} \end{matrix}$$

Letztere Zahl ist gleich $4{,}175\cdot 10^7$ Erg. Der große Unterschied der beiden Werte (1 %) zeigt, daß die Messungen mit erheblichen Fehlern behaftet sind, da die mittlere Kalorie und die 15°-Kalorie nach den neuesten Bestimmungen fast identisch sind, höchstens um 1 Promille differieren.

34. Untersuchungen nach dieser Methode hat ferner DIETERICI ausgeführt, wobei er ebenfalls das Eiskalorimeter anwendete. Er benutzte in seiner ersten Arbeit[4] als Wärmeeinheit die mittlere Grammkalorie, welche soviel Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt, daß die entstehende Volumdifferenz gleich dem Volumen von 15,44 mg Quecksilber von 0° ist. Ferner legte er für das Ampère die von F. u. W. KOHLRAUSCH gefundene Größe, für das Ohm den Widerstand einer Quecksilbersäule von 106 cm Länge zugrunde. Mit diesen Werten erhielt er als Mittel aus seinen Versuchen in absoluten C.G.S.-Einheiten

$$J = 4{,}2436\cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Da unterdessen das Ohm mit größerer Annäherung durch den Widerstand einer Länge von 106,3 cm Hg dargestellt wird, so ist diese Zahl mit 106/106,3 zu multiplizieren, wodurch man erhält

$$J = 4{,}232\cdot 10^7 \text{ Erg} \quad \text{bezogen auf die mittlere Kalorie} \quad .$$

Indes ist dieser Wert unsicher. Erstens ist für die mittlere Kalorie eine Menge von 15,44 mg Quecksilber im Eiskalorimeter zugrunde gelegt, während neuere Bestimmungen dafür 15,491 geben. Dadurch würde J noch größer werden. Zweitens aber würde nach diesem Werte die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° sich um etwa 3 % ändern, während neuere übereinstimmende Versuche von LÜDIN, BARNES und DIETERICI zeigen, daß die gesamte Änderung in diesem Intervall weniger als 1 % beträgt. Außerdem können Fehler in den elektrischen Messungen vorgelegen haben.

35. Deswegen hat DIETERICI[5] diese Versuche mit besseren Hilfsmitteln wiederholt. Die Spannung E an den Enden des Heizstromes und die Stromstärke i wurde durch geeichte Instrumente gemessen. Die Versuche zeigten

---

[1] H. F. WEBER, Phil. Mag. (5) **30**. 1878. — [2] C. DIETERICI, WIED. Ann. **33**. 409. 1888. — [3] H. JAHN, ibid. **25**. 62. 1885. — [4] C. DIETERICI, ibid. **33**. 417. 1888. — [5] C. DIETERICI, DRUDES Ann. **16**. 611. 1905.

Digitized by Google

eine Abhängigkeit von J von der Stromstärke und es wurden deshalb die mit der geringsten Stromstärke erhaltenen Zahlen als maßgebend betrachtet, die aber aus diesem Grunde noch etwas zu groß sein können. Es ergab sich das Resultat, daß diejenige Kalorie, welche im Eiskalorimeter 15,491 mg zum Einsaugen bringt (mittlere Kalorie) als mechanisches Äquivalent hat

$$J = 4{,}1925 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Dieser mittleren Kalorie entspricht nach DIETERICIS Versuchen die $11\frac{1}{2}^0$-Kalorie, zwischen 10 und 13°. Die 15°-Kalorie ist höchstens um 1 Promille niedriger.

Nach den Versuchen von BEHN, die schon öfter angeführt waren, ist die 15°-Kalorie um $^3/_{10}$ Promille größer als die BUNSENsche mittlere Kalorie und es würde also für die 15°-Kalorie folgen

$$J = 4{,}1938 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

36. GRIFFITHS[1] hat in einer umfangreichen Arbeit das mechanische Wärmeäquivalent mittels der JOULEschen Wärme bestimmt. Bei diesen Experimenten war das Kalorimeter an Glasröhren in einer luftverdünnten Zelle aufgehängt, in der der Druck unter 0,5 mm gehalten wurde. Die durch den Rührer des Kalorimeters erzeugte Wärme wurde direkt bestimmt.[2] Die Enden des Widerstandsdrahtes, dessen JOULEsche Wärme gemessen wurde, wurden auf durchaus konstantem Potential gehalten, in dem der Draht einerseits in den Stromkreis von Clarkelementen, andererseits in dem Stromkreis einer die Clarkelemente kompensierenden Akkumulatorenbatterie mit regulierbarem Widerstand lag. Der Widerstandsdraht bestand aus Platin, 0,010 cm Durchmesser, 33 cm Länge, etwa 9 Ohm, Widerstand. Die Temperaturen wurden zunächst durch ein Quecksilberthermometer gemessen, das mit einem Platinthermometer und dann mit einem in Sèvres geeichten und auf das Stickstoffthermometer bezogenen Tonnelotthermometer verglichen wurde.

Die Messung wurde so ausgeführt, daß die in t Sekunden erzeugte Wärmemenge bestimmt wurde durch

$$\frac{E^2 t}{w} \quad ,$$

wo E die Potentialdifferenz der Enden des Drahtes, w der Widerstand, t die Zeit ist.

Am schwierigsten ist die Bestimmung von w, weil der Draht nicht genau die Temperatur des Kalorimeters hatte, sondern eine unbekannte höhere. Um diese Differenz möglichst herabzudrücken, wurde das Kalorimeterwasser sehr lebhaft gerührt. Die dadurch entstandene Wärmemenge, die bis zu 10% der ganzen ausmachte, wurde besonders gemessen.

Die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents beruht auf folgenden Voraussetzungen:

1. Die Einheit des Widerstandes ist genommen nach dem B.A.-Report 1892, so daß sie gleich dem internationalen Ohm 106,3 cm ist.

2. Die elektromotorische Kraft der Clarkzelle des Cavendish-Laboratoriums ist bei 15° C 1,4342 Volt.

3. Die Wärmeeinheit ist die 15°-Kalorie.

Daraus ergibt sich[3]

$$\text{bei } 15^0 \quad J = 4{,}1982 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

---

[1] E. H. GRIFFITHS, Phil. Trans. **184** A. 391. 1893. — [2] C. RAVEAU macht allgemein auf die durch Bewegung der Kalorimeterflüssigkeit entstehenden Fehler aufmerksam. Journ. de Phys. (4) **2**. 253. 1903. — [3] Nach einer Korrektur in Proc. Roy. Soc. **55**. 23. 1894.

Digitized by Google

Die spezifische Wärme des Wassers in der Nähe von 15^0 läßt sich nach GRIFFITHS' Experimenten ausdrücken durch

$$1 - 0{,}000266\,(\vartheta - 15) \quad .$$

Dieser Koeffizient $-0{,}000266$ stimmt genau mit den aus ROWLANDS Versuchen nach Korrektion seiner Thermometer überein[1] (oben Nr. 25).

Es ergibt sich so

$$\text{bei } 20^0 \quad J = 4{,}192 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad ,$$

$$\text{bei } 25^0 \quad J = 4{,}187 \cdot 10^7 \text{ Erg} \quad .$$

Indes besteht eine wesentliche Unsicherheit dieser Zahlen darin, daß die elektromotorische Kraft des Clarkelements zu 1,4342 Volt bei 15^0 angenommen wurde. Nach den Messungen von KAHLE[2] ist sie vielmehr 1,4325. Nimmt man diesen Wert auch für die Messungen von GRIFFITHS als richtig an, so wird[3] J

$$\text{bei } \underline{\underline{15^0 \quad 4{,}1856 \cdot 10^7 \text{ Erg}}} \quad .$$

37. SCHUSTER und GANNON[4] benutzten ebenfalls die elektrische Methode zur Bestimmung von J und zwar in folgender Form. Die in der Zeit t durch einen elektrischen Strom geleistete Arbeit ist $\int E i dt$, wo E die Spannungsdifferenz, i die Stromstärke ist. E wurde nun durchaus konstant gehalten und $\int i dt$ durch ein Silbervoltameter gemessen. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers wurde zu 0,001118 angenommen, die elektromotorische Kraft des Clarkelements zu $1{,}4340\ [1 - \alpha(t - 15)]$, wo

$$\alpha = 0{,}000814 + 0{,}000007\,(t - 15)$$

ist. Für die 15^0-Kalorie ergab sich

$$J = 4{,}1804 \cdot 10^7 \text{ nach dem Quecksilberthermometer} \quad ,$$

$$J = 4{,}1905 \cdot 10^7 \text{ nach dem Stickstoffthermometer} \quad ,$$

$$J = 4{,}1917 \cdot 10^7 \text{ nach dem Wasserstoffthermometer} \quad .$$

Für die Breite von Greenwich ($g = 981{,}24$) und das Stickstoffthermometer verglichen die Verfasser die besten Resultate der Beobachter, welche J direkt durch Reibung, also auf mechanischem, und derjenigen, welche J auf elektrischem Wege bestimmt haben. In Kilogrammetern für diese Breite fanden sie

		J			J
einerseits	JOULE	424,47	andererseits	GRIFFITHS	427,33
	ROWLAND	426,26		SCHUSTER u. GANNON	427,05
	MICULESCU	425,35			

so daß nach der einen Methode sich im Mittel 425,36, nach der anderen 427,19 ergibt. Auch in den Mittelwerten bleibt also eine Differenz von 0,4 bis 0,5 $^0/_0$, die möglicherweise darauf hindeutet, daß ein Fehler in den angenommenen elektrischen Einheiten besteht. Zu diesem Schlusse gelangten auch GRIFFITHS[5], DAY[6] und WAIDNER und MALLORY.[7]

38. In der Tat ist auch bei den Zahlen von SCHUSTER und GANNON für die elektromotorische Kraft der Clarkzelle eine vermutlich zu große Zahl eingesetzt.

WOLFF[8] berechnet deshalb die Beobachtungen von GRIFFITHS und SCHUSTER und GANNON, indem er für die elektromotorische Kraft des Clarkelements die

[1] E. H. GRIFFITHS, Proc. Roy. Soc. **61.** 679. 1897. — [2] K. KAHLE, WIED. Ann. **67.** 1. 1899. — [3] F. A. WOLFF, John Hopkins University Circulars **17.** 54. 1898. — [4] A. SCHUSTER u. W. GANNON, Proc. Roy. Soc. Lond. **57.** 25. 1895; Phil. Trans. **186** A. 415. 1895. — [5] E. H. GRIFFITHS, Proc. Roy. Soc. **61.** 479. 1897. — [6] W. S. DAY, Phil. Mag. (5) **44.** 169. 1897. — [7] W. WAIDNER und F. MALLORY, ibid. (5) **44.** 165. 1897. — [8] F. A. WOLFF, John Hopkins Circulars **17.** 54. 1898.

Digitized by Google

Bestimmungen von KAHLE zugrunde legt und findet dann sehr gute Übereinstimmung mit ROWLAND. Es ergibt sich (15°-Kalorie)

	Korrigierter Wert
GRIFFITHS	$4,1856 \cdot 10^7$
SCHUSTER u. GANNON	$4,1859 \cdot 10^7$
ROWLAND	4,183

so daß ein wesentlicher Teil der Abweichungen auf der Annahme der elektromotorischen Kraft des Clarkelements zu beruhen scheint.

39. Nach der elektrischen Methode haben endlich auch CALLENDAR und BARNES umfassende Bestimmungen von J gemacht, welche von BARNES in einer ausführlichen Publikation dargelegt wurden.[1] Bei dieser Methode strömte Wasser durch eine Röhre, in welcher ein elektrisch erwärmter Platindraht ausgespannt war. Zugrunde gelegt wurde die elektromotorische Kraft des Clarkelements und das elektrochemische Äquivalent des Silbers. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der spezifischen Wärme des Wassers bei allen Temperaturen zwischen 5 und 95°. Da sie aber die spezifische Wärme in Erg ausdrückt, so gibt sie zugleich den Wert von J für diese Temperaturen. Die 16°-Kalorie wird als Einheit genommen, die aber von der 15°-Kalorie um weit weniger als 1 Promille abweichen. Einige der erhaltenen Zahlen sind folgende

t	J	t	J	t	J
5	$4,2050 \cdot 10^7$	30	$4,1725 \cdot 10^7$	70	$4,1843 \cdot 10^7$
10	4,1924	40	4,1718	80	4,1899
15	4,1840	50	4,1743	90	4,1955
20	4,1783	60	4,1790	95	4,1983

Da die 15°-Kalorie um 0,266 Promille größer ist als die 16°-Kalorie, so folgt für diese $J = 4,1851 \cdot 10^7$.

V. Zusammenfassung der Resultate.

40. Aus dem Gesagten geht ohne weiteres hervor, daß die beiden einzigen Methoden, welche genaue Werte des mechanischen Wärmeäquivalents ergeben können, sind 1. die Reibungsmethode, 2. die Methode der JOULEschen Wärme.

Von den erhaltenen Resultaten beziehen sich einige direkt auf die 15°-Kalorie, andere die auf eine etwas andere t^0-Kalorie bezogen sind, können leicht auf die 15°-Kalorie bezogen werden, da nach übereinstimmenden Beobachtungen in der Nähe von 15° die spezifische Wärme des Wassers sich nach der Formel ändert

$$c_t = c_{15}\,[1 - 0,00026\,(t - 15^0)] \quad .$$

Eine Zusammenstellung der nicht direkt als unrichtig erkannten Resultate gibt mit und ohne Korrektionen folgendes.

A. Reibungsmethode.

I. JOULE 1878 direkt bestimmt . . . . . . $4,177 \cdot 10^7$ bei 16,5°,
korrigiert auf das Wasserstoffthermometer . $4,178 \cdot 10^7$ bei 16,5°,
bezogen auf 15° . . . . **$4,1714 \cdot 10^7$** .

II. ROWLAND 1889/90 direkt bestimmt . . . $4,189 \cdot 10^7$ bei 15°,
korrigiert auf das Wasserstoffthermometer . **$4,188$** $\cdot 10^7$ bei 15°.

[1] H. T. BARNES, Phil. Trans. **199**. 149. 1902.

Digitized by Google

III.	MICULESCU 1892 direkt bestimmt	$4{,}1857 \cdot 10^7$ bei $11{,}5^0$,
	bezogen auf 15^0.	**$4{,}1811 \cdot 10^7$** .
IV.	REYNOLDS und MOORBY 1898 direkt bestimmt	$4{,}1832 \cdot 10^7$ mittlere Cal.,
	bezogen auf 15^0 nach BEHN	**$4{,}1845 \cdot 10^7$** .

B. Elektrische Methode.

I.	JOULE 1867 direkt bestimmt.	$4{,}2140 \cdot 10^7$ bei $18{,}6^0$,
	bezogen auf richtiges Ohm und Wasserstoffthermometer	$4{,}1704 \cdot 10^7$ bei $18{,}6^0$,
	bezogen auf 15^0	**$4{,}1665 \cdot 10^7$** .
II.	GRIFFITHS 1893 direkt bestimmt	$4{,}1982 \cdot 10^7$ bei 15^0,
	korrigiert wegen des Clarkelements	**$4{,}1856 \cdot 10^7$** bei 15^0.
III.	SCHUSTER und GANNON 1895 direkt bestimmt	$4{,}1917 \cdot 10^7$ bei 15^0,
	korrigiert wegen des Clarkelements	**$4{,}1859 \cdot 10^7$** bei 15^0.
IV.	CALLENDAR u. BARNES 1902 direkt bestimmt	$4{,}1840 \cdot 10^7$
	korrigiert auf 15^0-Kalorie	**$4{,}1851 \cdot 10^7$** bei 15^0.
V.	DIETERICI 1905 direkt bestimmt	$4{,}1925 \cdot 10^7$ mittlere Cal.,
	reduziert auf 15^0 nach BEHN	**$4{,}1938 \cdot 10^7$** .

Diese Zusammenstellung beweist, daß die Resultate von JOULE, sowohl diejenigen nach der Reibungsmethode, wie diejenigen nach der elektrischen Methode aus der Reihe der übrigen herausfallen. Es hat seine Berechtigung, diese Resultate als minder genau aus dem Mittel auszuschließen, da in den einzelnen Beobachtungen sich Abweichungen von 1 % zeigen. Bei den übrigen Beobachtungen hat man nicht von vornherein die Berechtigung einige auszuschließen. Doch wird man den ausführlichen Beobachtungen von A. II. und IV. und von B. II., III., IV. das doppelte Gewicht gegen A. III. und B. V. beilegen dürfen, bei den Beobachtungen von DIETERICI schon deshalb, weil diese doch einen nicht beseitigten Gang von J mit der Stromstärke zeigten.

Danach können wir zusammenfassend nach den bis jetzt vorliegenden besten Messungen setzen

$$J = \mathbf{4{,}1861} \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

bezogen auf die 15^0-Kalorie und Wasserstoffthermometer. Dieses Resultat dürfte bis auf 1—2 Promille richtig sein.

Will man das mechanische Wärmeäquivalent in m·kg/Cal. ausdrücken, so muß man eine bestimmte Breite festsetzen. Nehmen wir die Breiten von Berlin (52^0, 30′) und von München (48^0, 9′) und setzen für

$$\begin{array}{ll} \text{Berlin} & g = 981{,}23 \\ \text{München} & g = 980{,}77 \end{array} \quad \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2},$$

so wird J für die 15^0-Kalorie

$$\begin{array}{ll} \text{Berlin} & \mathbf{426{,}62} \\ \text{München} & \mathbf{426{,}82} \end{array} \quad \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{Cal}} .$$

Digitized by Google

Mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik).

Von L. GRAETZ.

I. Historisches.

1. Die Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie hat bisher drei Perioden durchgemacht. In der ersten Periode wurden die Haupterfahrungssätze, die ihr zugrunde liegen, an einzelnen Beispielen erkannt, und es wurde zugleich der Versuch gemacht, diese allgemein gültig zu definieren. Diese Erfahrungstatsachen sind die beiden, daß 1. die Wärme Arbeit leisten kann und daß umgekehrt durch Arbeit Wärme erzeugt werden kann, und 2. daß die Arbeit, welche durch Wärme erzeugt werden kann, abhängig ist davon, daß die Wärme ein Temperaturgefälle hat und daß sie in angebbarer Beziehung zu diesem Temperaturgefälle steht. Diese Periode reicht bis in die Jahre 1842—1847. In ihr wurde die Wärme allgemein noch als Stoff angesehen, und obwohl die Umwandlungsfähigkeit von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme in einzelnen Fällen sicher erkannt war, konnte man sich nicht zu der Auffassung der Wärme als einer Energieform konsequent durcharbeiten. Die ersten, welche die Umwandlung von Wärme in Arbeit und *vice versa* behaupteten und bewiesen, waren Graf RUMFORD[1] und HUMPHRY DAVY[2] (s. o. p. 538). Als in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts die Verbreitung der Dampfmaschine eine immer größere wurde, untersuchte SADI CARNOT[3] die Gesetze derselben. Er stellte sich die Frage, von welchen Verhältnissen die Arbeitsleistung einer solchen Maschine abhänge. Er ging bei dieser Untersuchung auch von der Körperlichkeit der Wärme aus und fand das nach ihm benannte Prinzip, daß die Wärme, damit sie Arbeit leisten könne, von höherer zu tieferer Temperatur fallen müsse, ganz so wie das Wasser, um Arbeit zu leisten, von höherem zu niederem Niveau fallen müsse. Dieses CARNOTsche Prinzip behält seine fundamentale Bedeutung, wenn es auch jetzt, seitdem man die Wärme als Bewegung, nicht als Stoff, betrachtet, in anderer Weise ausgesprochen wird. Die Ansichten von CARNOT wurden von CLAPEYRON[4] in sehr eleganter Weise geometrisch und analytisch ausgearbeitet, und die Methoden von CLAPEYRON sind noch heute bei der Entwickelung der Theorie wichtig.

2. Die zweite Periode in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie beginnt zu der Zeit, als durch die Arbeiten von ROBERT MAYER[5] (1842—1845), JOULE[6] (1845 u. f.), HELMHOLTZ[7] (1847) das Gesetz von der Erhaltung der Energie gefunden und zu allgemeiner Anerkennung gebracht wurde. Die Wärme wurde von da an als Energie angesehen und es wurde die Äquivalenz von Wärme und Arbeit ausgesprochen. Diese Behauptung ging darauf hinaus, daß immer, wenn eine gewisse Anzahl Kilogrammeter Arbeit in Wärme verwandelt wird (unabhängig davon, auf welche Weise diese Umwandlung geschieht), daß dann immer eine bestimmte Anzahl Kalorien entstehen muß und umgekehrt. Der erste, der diese Behauptung scharf aussprach und auch eine Methode zur Bestimmung dieser Zahl (des mechanischen Wärmeäquivalents) angab, war

---

[1] B. RUMFORD, Phil. Trans. **18**. 286. 1798. — [2] H. DAVY, Elements of Chemical Philosophy p. 94. 1799. — [3] S. CARNOT, Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824. — [4] B. P. E. CLAPEYRON, Journ. de l'École polytechn. **18**. 170. 1834; POGG. Ann. **59**. 446. 1843. — [5] R. MAYER, Ges. Abh. Stuttgart 1892. — [6] J. P. JOULE, Das mechanische Wärmeäquivalent. Deutsch von SPRENGEL. Braunschweig 1872. — [7] H. HELMHOLTZ, Die Erhaltung der Kraft 1847; Ges. Abh. **1**. p. 12.

Digitized by Google

ROBERT MAYER. Experimentell wurde diese Zahl auf sehr verschiedenen Wegen von JOULE u. a. bestimmt wie oben p. 537 ff. angegeben ist. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, angewendet auf die Wärme, wird als der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet.

Die nächste Aufgabe war, das CARNOTsche Prinzip, welches mit der neuen Anschauung über die Wärme unverträglich erschien, mit dieser in Übereinstimmung zu bringen. Dies war die Aufgabe, welche sich CLAUSIUS[1] (1850) stellte, und welche er vollständig löste, indem er zeigte, daß außer dem Satze von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit, ein zweiter Satz die Wärmeerscheinungen beherrsche, ein Satz, welchen er als zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnete und der direkt zu dem CARNOTschen Prinzip in dessen mathematischer Formulierung führt. Dieser allgemeine, von CLAUSIUS aufgestellte, Satz lautet, daß die Wärme nie von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergeht, wobei der Beisatz „von selbst" sagen soll, ohne daß dabei sonst eine Veränderung in dem System selbst oder in seiner Umgebung stattfindet. In etwas anderer Weise sprach W. THOMSON[2] und mit speziellen Hypothesen RANKINE[3] dieses zweite Prinzip aus. CLAUSIUS wendete die beiden Hauptsätze an, um die Eigenschaften der Gase, die Vorgänge bei der Aggregatszustandsänderung von festen und flüssigen Körpern und einige elektrische Erscheinungen zu behandeln, und gab insbesondere auch eine auf diese Prinzipien gebaute Theorie der Vorgänge in der Dampfmaschine. Diese letztere Aufgabe, die Behandlung der technischen Probleme der Dampfmaschinen, Kältemaschinen und anderer Maschinen wurde dann von ZEUNER[4] u. a. weiter ausgearbeitet. Auf Grund der CLAUSIUSschen Gleichungen behandelte KIRCHHOFF[5] (1858) in etwas anderer Form die Probleme der Auflösung von Salzen in Flüssigkeiten, der Absorption von Gasen und der Mischung von Flüssigkeiten und gab damit die erste Anwendung der Theorie auf physikalisch-chemische Probleme. CLAUSIUS zeigte auch bereits, und das ist die umfassendste Bedeutung des zweiten Hauptsatzes, daß dieser eine allgemeine Formulierung der Richtung angibt, nach welcher jeder Prozeß in der Natur stattfindet. Diese Richtung ist bestimmt durch die sogenannte CLAUSIUSsche Ungleichung.

3. Die dritte Periode beginnt um 1880.

Ein wesentlicher Fortschritt der neueren Thermodynamik besteht darin, daß sie sich nicht auf die Behandlung derjenigen Vorgänge beschränkt, welche durch zwei Variable allein bestimmt werden, sondern daß sie eine beliebige Anzahl Variabler in ihre Rechnungen einzieht. Dadurch werden insbesondere eine große Anzahl chemischer Prozesse der Untersuchung zugänglich, die früher nicht zu behandeln waren.

Ein weiterer Fortschritt besteht darin, daß sie allgemein aus der CLAUSIUSschen Ungleichung die Richtung der in der Natur wirklich vor sich gehenden Prozesse bestimmt und den Grenzfall, in dem die Ungleichung in eine Gleichung übergeht als das Charakteristische des Gleichgewichts aller physikalischen und chemischen Vorgänge erkennt.

Zugleich gelingt es, und das ist ein dritter, wenn auch mehr formaler Fortschritt, diese Gleichgewichtsbedingung für die verschiedenen in der Natur oder im Experiment vorkommenden Verhältnisse auf ein einfaches Maximum- oder Minimumproblem einer Funktion zu bringen, die je nach der Natur der Probleme sich in verschiedenfacher Weise aus der Energie, der Entropie, dem Volumen, dem Drucke und der Temperatur zusammensetzt.

---

[1] R. CLAUSIUS, Die mechanische Wärmetheorie. **1.** 2. Aufl. 1876. — [2] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) **4.** 8. 105. 160. 1851; Scientific papers **3.** — [3] W. J. M. RANKINE, Phil. Mag. (4) **7.** 249. 1851. — [4] G. ZEUNER, Technische Thermodynamik. 4. Aufl. 1900. — [5] G. KIRCHHOFF, Ges. Abh. p. 454.

Digitized by Google

Diese Fortschritte sind zunächst in einer lange unbekannt gebliebenen großen Arbeit von GIBBS[1] (1876) gemacht worden. Diese Arbeit enthält eine außerordentlich tiefe und reichhaltige Behandlung allgemeiner physikalisch-chemischer Probleme, die jedoch nur wenig auf spezielle Aufgaben angewendet ist. GIBBS hat zunächst gezeigt, daß man für jedes bestimmte Problem eine charakteristische Funktion finden kann, deren Minimum oder Maximum den Gleichgewichtszustand bestimmt. In derselben Weise arbeitete unabhängig MASSIEU[2] und später v. HELMHOLTZ[3], der für bestimmte Fälle eine solche Funktion bildete, der er den bezeichnenden Namen freie Energie gab. Dieselbe und eine andere Funktion führte DUHEM[4] unter dem Namen „Thermodynamisches Potential" ein und wendete sie für eine Reihe von speziellen Aufgaben an.

4. An neueren Lehrbüchern der Thermodynamik sind folgende zu nennen: R. CLAUSIUS, Die mechanische Wärmetheorie 1876—1891. — G. KIRCHHOFF, Theorie der Wärme. Herausg. von M. PLANCK. Leipzig 1894. — B. WEINSTEIN, Thermodynamik und Kinetik der Körper **1.** Braunschw. 1901; **2.** Braunschw. 1903. — H. v. HELMHOLTZ, Vorlesungen über die Theorie der Wärme. Herausg. von F. RICHARZ 1903. — W. VOIGT, Thermodynamik. Sammlung SCHUBERT. Leipzig, Göschen 1903/04. — E. BUCKINGHAM, Outlines of Thermodynamics. New York 1900. — P. DUHEM, Le potential thermodynamique. Paris 1886. — P. DUHEM, Introduction à la mécanique chimique. Paris 1893. — P. DUHEM, Traité élementaire de la mécanique chimique. Paris 1897—1899. — P. DUHEM, Thermodynamique et Chimie. Paris 1902. — J. PARKER, Thermodynamics treated with elementary mechanics. London 1894. — M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik. 2. Aufl. Leipzig 1905. — H. POINCARÉ, Thermodynamiqüe. Paris 1892. — J. J. WEYRAUCH, Grundriß der Wärmetheorie. Stuttgart 1905. — G. H. BRYAN, Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik in Enzyklopädie der math. Wissenschaften **5.** 1. 1903.

II. Entwickelung der allgemeinen Theorie.

A. Der erste Hauptsatz.

5. Der Satz von der Erhaltung der Energie sagt aus, daß die Energie eines gegen äußere Einflüsse abgeschlossenen Systems bei allen Veränderungen des Systems konstant bleibt und daß bei einem nicht nach außen abgeschlossenen System die Energie sich nur um so viel (positiv oder negativ) ändert, als die ihm von außen zugeführte positive oder negative Energie in irgend einer Form beträgt. Beschränken wir uns zunächst auf den Fall, daß dem System von außen nur Wärme zugeführt oder entzogen wird und daß das System nach außen nur mechanische Arbeit leiste oder daß ihm solche von außen zugeführt werde. Die Wärmemenge ist, das ist die Grundlage des ersten Hauptsatzes, eine Art der Energie. Messen wir Wärmemengen in Kalorien, so entspricht eine Kalorie einer Arbeit von $J = 4{,}186 \cdot 10^7$ Erg Arbeit (bei Annahme der 15^0-Kalorie als Einheit, s. o. p. 561). Wird also einem System eine Wärmemenge $\delta Q'$ zugeführt, so entspricht diese $J\delta Q'$ Erg Arbeit. Wir wollen Wärmemengen, die dem System zugeführt werden, stets als positiv, solche, die ihm entzogen werden, als negativ bezeichnen. Umgekehrt wollen wir Arbeiten, die das System gegen äußere Kräfte leistet, als positiv, solche, die von äußeren Kräften an dem System geleistet werden, als negativ bezeichnen. Bezeichnen wir alsdann die innere Energie des Systems (die man sich etwa aus der kinetischen und potentiellen Energie der Moleküle bestehend denken kann) mit U, so wird die zugeführte Wärmemenge $J\delta Q'$ einerseits verbraucht, um die innere Energie um dU zu ändern, andererseits um die Energie für den Betrag äußerer Arbeit δW, den das System etwa leistet, zu liefern. Es ist also

$$J\delta Q' = dU + \delta W \quad .$$

[1] J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien. Übersetzt von OSTWALD. 1892. — [2] F. MASSIEU, Journ. de Phys. (6) p. 216. 1877. — [3] H. v. HELMHOLTZ, Wissenschaftl. Abh. **2.** 958. — [4] P. DUHEM, Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.

Digitized by Google

Dabei kann die äußere Arbeit δW gegen beliebige mechanische Kräfte geleistet werden.

Ein sehr häufig vorkommender Fall ist der, daß die äußere Arbeit darin besteht, daß das System sein Volumen gegen einen auf ihm lastenden Druck p ändert. In diesem Falle ist die Arbeit bei einer unendlich kleinen Volumenänderung dv, aber überall gleichem Drucke

$$\delta W = p\,dv \quad .$$

Wenn auf das System im allgemeinen eine Reihe von mechanischen Kräften wirken, deren Komponenten nach beliebigen allgemeinen Koordinaten sind

$$\Psi_1\,\Psi_2\,\ldots\,\Psi_n$$

und wenn das System gegen diese Kräfte die allgemeinen Verschiebungen δp_1, $\delta p_2 \ldots \delta p_n$ erfährt, so ist der Betrag der nach außen geleisteten Arbeit in diesem Falle

$$\delta W = \Psi_1\,\delta p_1 + \Psi_2\,\delta p_2 + \ldots \Psi_n\,\delta p_n = \sum_i \Psi_i \delta p_i \quad .$$

Die äußere Arbeit, die ein System bei einer endlichen Veränderung leistet, hängt wesentlich ab von dem Wege, auf dem das System sich verschiebt, da die äußeren Kräfte hier als von der Temperatur des Systems abhängig angenommen werden können oder müssen, im allgemeinen also kein Potential haben, wenn man die Temperatur ebenfalls als Variable betrachtet. Die innere Energie des Systems ist als abhängig zu betrachten von der Temperatur und von den Parametern, welche den Zustand des Systems bestimmen, speziell also von dem Volumen des Systems, bezw. im allgemeinen Falle von den p_1, $p_2 \ldots$ Die zugeführte Wärme hängt ebenso wie die äußere Arbeit wesentlich von der Art und dem Wege der Veränderung ab.

Für rein theoretische Untersuchungen ist es vorteilhaft, Wärmemengen nicht in Kalorien zu messen, sondern in Arbeitseinheiten. Man bezeichnet die so gemessenen Wärmemengen als mechanisch gemessene. Ist Q' eine in Kalorien gemessene Wärmemenge und Q dieselbe Wärmemenge, mechanisch gemessen, so ist

$$Q = J\,Q' \quad .$$

Im folgenden sollen für gewöhnlich die Wärmemengen mechanisch gemessen gedacht werden.

Wird ein System von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 gebracht, so daß im ersten Zustand die Variablen die Werte haben

$$T_1 p_1' \, p_2' \cdots p_n' \quad ,$$

im zweiten Zustand aber

$$T_2 p_1'' \, p_2'' \cdots p_n'' \quad ,$$

so ist die innere Energie im ersten Zustand

$$U_1 = f(T_1 p_1' \, p_2' \ldots p_n')$$

und im zweiten Zustand

$$U_2 = f(T_2 p_1'' \, p_2'' \ldots p_n'') \quad .$$

Dann ist der Zusammenhang zwischen der ganzen zugeführten Wärme Q und der ganzen geleisteten Arbeit W

$$Q = U_2 - U_1 + W \quad .$$

Dabei hängt aber der Wert von W und daher auch der von Q nicht bloß von den Endlagen 1 und 2 ab, sondern von dem ganzen Wege, auf dem das System von 1 nach 2 gebracht ist. Sie sind erst dann vollständig bestimmt, wenn dieser Weg vollständig bekannt ist. Dagegen ist die Größe $Q - W$ nur

Digitized by Google

abhängig vom Anfangs- und Endzustand des Systems und unabhängig vom Wege der Überführung.

6. Ein hervorragend wichtiger Fall ist der, daß das System eine Reihe von Veränderungen ausführt, an deren Schluß es genau in denselben Zustand zurückkehrt, in dem es am Anfang war. Einen solchen Prozeß nennt man einen Kreisprozeß. Dann ist $U_2 = U_1$, und es bleibt

$$Q = W \quad .$$

Die gesamte Arbeit, die ein System bei einem Kreisprozeß bildet, wird geliefert auf Kosten der zugeführten Wärme, kein Teil von ihr auf Kosten der inneren Energie des Systems.

Ein weiterer wichtiger Fall ist derjenige, bei welchem ein Prozeß so geführt wird, daß während desselben dem System keine Wärme zugeführt noch entzogen wird. Einen solchen Prozeß nennt man einen adiabatischen. Man kann theoretisch einen solchen Prozeß sich so ausgeführt denken, daß man das System mit einer Hülle umgibt, die Wärme nicht durch sich hindurchgehen läßt. (Daher rührt auch die Bezeichnung adiabatisch, von α-διαβαίνειν nicht hindurchgehen, szilicet Wärme). Praktisch macht man einen Prozeß angenähert zu einem adiabatischen, indem man ihn sehr rasch ausführt, so rasch, daß die Wärme während der Zeit dem System weder durch Leitung oder Strahlung von außen zugeführt, noch ihm entzogen werden kann. Solche Prozesse sind z. B. die rasche Kompression oder Expansion eines Gases oder Dampfes, die raschen Schallschwingungen, die plötzlichen Ausdehnungen von Stäben durch angehängte Gewichte u. s. w.

Aus der Gleichung des ersten Hauptsatzes folgt für einen solchen Prozeß, da $\delta Q = 0$ ist

$$dU + \delta W = 0$$

oder $\delta W = - dU$, die von dem System nach außen geleistete Arbeit geschieht auf Kosten der inneren Energie des Systems, welche um gerade so viel abnimmt, als die geleistete äußere Arbeit beträgt.

7. Ein spezieller Kreisprozeß ist der sogenannte einfache CARNOTsche Kreisprozeß. Dieser besteht in folgenden vier einzelnen Prozessen: 1. Ein System wird bei konstanter Temperatur (isotherm) so verändert, daß sein Volumen vergrößert wird, entgegen einem auf dem System wirkenden Drucke. Dabei muß dem System aus einer Wärmequelle Wärme zugeführt werden. 2. Das System wird ohne Zufuhr oder Abfuhr von Wärme, also adiabatisch, so verändert, daß sein Volumen noch weiter vergrößert wird. Dabei verringert sich zugleich seine Temperatur. 3. Am Ende dieses Prozesses wird das System wieder isotherm (bei der nun erlangten niederen Temperatur) in seinem Volumen verringert, komprimiert, wobei es Wärme an ein Wärmereservoir abgibt. 4. Endlich wird das System noch weiter und zwar adiabatisch komprimiert, bis es das ursprüngliche Volumen und die ursprüngliche Temperatur wieder erlangt hat.

Bei einem solchen CARNOTschen Kreisprozeß wird, wie bei jedem Kreisprozeß Wärme in Arbeit verwandelt. Die nach außen geleistete Arbeit kommt dadurch zustande, daß das System im ersten Teile des Prozesses sich bei höherem Drucke ausdehnt, während es bei dem niederem Drucke im dritten Teile komprimiert wird. Die in Arbeit verwandelte Wärme ist aber die Differenz der im ersten Teile des Prozesses aufgenommenen Wärme und der im dritten Teile wieder abgegebenen. Nennt man die geleistete Arbeit W und die aufgenommene Wärme Q_1, die abgegebene Wärme Q_2, so ist

$$Q_1 - Q_2 = W \quad .$$

Den CARNOTschen Prozeß in diesem Sinne ausgeführt, wollen wir als einen direkten CARNOTschen Prozeß bezeichnen. Es folgt aus dem Gesagten: Wenn

Digitized by Google

eine gewisse Arbeitsmenge W durch Wärme vermittelst eines (CARNOTschen) Kreisprozesses erzeugt wird, so ist damit immer noch ein zweiter Vorgang verbunden, nämlich der Übergang einer Wärmemenge Q_2 von einem Körper höherer Temperatur in einen solchen niederer. Das Verhältnis der geleisteten Arbeit W zu der wirklich aufgenommenen Wärme Q_1 nennt man den Nutzeffekt N des (direkten) Kreisprozesses

$$N = \frac{W}{Q_1} \quad .$$

Man kann aber einen Körper auch bei geeigneten Wärmequellen des CARNOTschen Kreisprozesses im umgekehrten Sinne durchlaufen lassen (indirekter Kreisprozeß). Dabei gehen wir von demselben Anfangszustand aus, dehnen aber zunächst den Körper adiabatisch aus, bis er niedere Temperatur bekommt, und dehnen ihn dann bei dieser Temperatur weiter aus, wobei er eine Wärmemenge R_2 aus einer Quelle dieser niederen Temperatur aufnimmt. Dann komprimieren wir ihn adiabatisch, bis er die höhere Anfangstemperatur wieder erlangt und komprimieren dann noch weiter bei dieser Temperatur, wobei wir ihm eine Wärmemenge R_1 entziehen müssen, die wir auf ein Reservoir bei dieser höheren Temperatur übertragen. Da der Körper hier bei höheren Drucken komprimiert, bei niederen ausgedehnt wird, so muß man von außen eine gewisse Arbeitsmenge W' aufwenden. Diese Arbeitsmenge ist gleich der abgegebenen, weniger der aufgenommenen Wärmemenge

$$W' = R_1 - R_2 \quad .$$

Am Schluß des Prozesses ist eine Arbeit von außen an dem Körper geleistet worden und eine Wärmemenge R_2 aus einem Reservoir niederer Temperatur auf eine hohe Temperatur übertragen worden. Man sagt, es ist Wärme gehoben worden durch Anwendung von Arbeit.

Wir werden sehen, daß sich jeder beliebige Prozeß, den ein System durchmacht, in eine Reihe solcher einfacher CARNOTschen Kreisprozesse zerlegen läßt.

8. Die Prozesse, die ein System durchmachen kann, sowohl die ungeschlossenen, als die geschlossenen (Kreisprozesse), sind im allgemeinen nicht umkehrbar. Die Nichtumkehrbarkeit kann aber aus zweierlei Ursachen entstehen. Erstens nämlich gibt es in der Natur Prozesse, welche auf keine Weise vollständig rückgängig gemacht werden können, was eben bei dem CLAUSIUSschen Prinzip zum Ausdruck gelangt. Ein solcher Prozeß ist z. B. die Erzeugung von Wärme durch Reibung, ein anderer solcher Prozeß ist der Übergang von Wärme von höherer Temperatur zu niederer durch Strahlung oder Leitung. Man kann wohl die in einem Körper durch Reibung erzeugte Wärme Q aus dem Körper wieder fortschaffen, indem man sie dazu benutzt, um Arbeit zu leisten, etwa mittels des einfachen CARNOTschen Kreisprozesses von Nr. 7. Aber dabei wird nur ein Teil der Wärme in Arbeit verwandelt, nämlich bloß $Q - Q_2$ und die Wärmemenge Q_2 befindet sich nachher wieder in einem Körper, in dem sie vorher nicht war. Auch ist die Arbeit, die man so wiedergewonnen hat, nicht gleich derjenigen, welche zuerst durch Reibung in Wärme verwandelt wurde. Ebensowenig läßt sich die durch Leitung oder Strahlung von einem Körper A_1 in einen Körper A_2 von niederer Temperatur übergegangene Wärme wieder vollständig, ohne eine sonstige Veränderung, nach A_1 zurückschaffen. Man kann zwar die Wärme von A_2 vollständig wieder nach A_1 bringen, aber nur, indem man zugleich noch Arbeit aufwendet und diese Arbeit, auch wieder in Wärme verwandelt, dem Körper A_1 noch zuführt.

Derartige Prozesse wollen wir als wesentlich nicht umkehrbare bezeichnen, insofern es für uns kein Mittel gibt, diese Prozesse auf irgend eine Weise, auch nur angenähert, umzukehren. Wo Reibung und Wärmeleitung überhaupt auftritt, ist der Prozeß stets nicht umkehrbar.

Digitized by Google

Aber es gibt auch andere Gründe der Nichtumkehrbarkeit eines Prozesses, nämlich solche, die von unseren Anordnungen abhängen. Diese Nichtumkehrbarkeit wollen wir als nicht wesentlich bezeichnen. Bei diesen haben wir es in der Hand, die Nichtumkehrbarkeit durch zweckmäßige Verlangsamung des Prozesses zu beseitigen.

Wenn ein System einen äußeren Druck zurückschiebt bei der Ausdehnung, oder gegen eine äußere Kraft Arbeit leistet, so muß der Druck des Systems immer mindestens etwas größer sein, als der von außen auf ihm lastende Druck, oder die Kraft, die das System ausübt, muß die äußere Kraft etwas überwinden. Ebenso wenn ein System von einer äußeren Quelle Wärme aufnimmt, so muß die Temperatur der Quelle höher sein, als die des Systems, und umgekehrt, wenn das System an einen äußeren Körper Wärme abgibt, so muß seine Temperatur höher sein, als die des äußeren Körpers. Daher kann ein System nicht unter gleichen Umständen eine Veränderung in dem einen Sinne und in dem anderen durchmachen. Nimmt es bei einer bestimmten Veränderung von außen z. B. Wärme auf, so kann es nicht, wenn seine Temperatur und die der Quelle unverändert bleiben, sich auch umgekehrt so verändern, daß es an diese Quelle Wärme abgibt. Aber man sieht, daß der Unterschied der Temperaturen des Systems und der Quelle, oder der Unterschied der Kraft, die das System nach außen ausübt und unter der es von außen steht, beliebig gering sein kann. Im Grenzfalle nun, wo stets die Temperatur des Systems gleich der der Quelle und zugleich der Druck des Systems gleich dem äußeren Drucke ist, in diesem Grenzfalle kann sich das System sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung verändern. Die Prozesse, die das System dann ausführt, nennt man umkehrbare Prozesse. Man erkennt zugleich, daß, je größer der Unterschied der Temperaturen oder der Kräfte zwischen dem System und dem Äußeren ist, daß um so rascher auch der Übergang der Wärme oder die Bewegung des Systems vor sich geht, während, wenn kein Unterschied zwischen den Temperaturen und Kräften innerhalb des Systems und außerhalb vorhanden ist, eine Änderung nur unendllich langsam, d. h. gar nicht stattfindet. Daher geben die umkehrbaren Prozesse die Bedingungen des Gleichgewichts von Systemen an, während die nicht umkehrbaren die Bedingungen für die Bewegung, für den variablen Zustand, liefern würden, wenn es bisher gelungen wäre, sie allgemein zu formulieren. Es ist der Schritt, der hierbei zu machen ist, um von den vollkommen bekannten Gleichungen der umkehrbaren Prozesse zu solchen der nicht umkehrbaren zu gelangen, derselbe wie derjenige, den D'ALEMBERT gemacht hat, als er von der Statik durch ein einfaches Prinzip zu den allgemeinen Sätzen der Dynamik überging. Ebenso wird der Übergang von den umkehrbaren Prozessen zu den nicht umkehrbaren die vollständigen Gleichungen für die thermodynamischen Bewegungszustände liefern können.[1]

Bei den umkehrbaren Prozessen ist also naturgemäß jede Reibung und Wärmeleitung ausgeschlossen. Nicht umkehrbare Prozesse, auch wenn sie nach unserer Definition auch nur nicht wesentliche Bedingungen der Nichtumkehrbarkeit enthalten, sind aber doch immer mit Reibung und Wärmeleitung verbunden, enthalten also auch wesentliche Bedingungen der Nichtumkehrbarkeit. Z. B. bei dem erwähnten Falle, in welchem die Wärmequelle eine höhere oder tiefere Temperatur hat, als das System, findet immer Wärmeleitung statt. Und wenn der Druck des Systems nicht gleich dem äußeren Drucke ist, so finden notwendig immer rasche, zum Teil tumultuarische Bewegungen statt, bei denen immer

[1] Interessante Ansätze hierzu liefern die Arbeiten von L. NATANSON, Phil. Mag. (5) **41.** 385. 1896; Ztsch. f. phys. Chem. **24.** 302. 1897; **26.** 285. 1898; **30.** 681. 1896. A. WASSMUTH, WIED. Ann. **62.** 522. 1897. P. DUHEM, Beibl. **22.** 299. 1898. Lord KELVIN, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22.** 126. 1897/98.

Digitized by Google

Reibung und daher Wärmeerzeugung stattfindet. Also kann man nicht eigentlich von verschiedenen nicht umkehrbaren Prozessen sprechen, solchen, die wesentlich, und solchen, die unwesentlich umkehrbar sind, sondern man kann nur von verschiedenen bei demselben Prozeß vorkommenden Bedingungen der Nichtumkehrbarkeit, den wesentlichen und nichtwesentlichen, sprechen. Notwendigerweise müssen bei dem Grenzfall der Umkehrbarkeit des Prozesses, obwohl diese nur durch Beschränkung der nichtwesentlichen Bedingungen entstehen, auch die wesentlichen Bedingungen der Nichtumkehrbarkeit verschwinden. Das geschieht eben dadurch, daß alle Bewegungen, sowohl die mechanischen als die thermischen unendlich langsam werden.

Graphische Darstellung von Prozessen.

9. Man kann nach dem Vorgang von Clapeyron zweckmäßig die Prozesse, die ein System von Körpern durchmacht, durch ein Diagramm darstellen. Wenn der Zustand des Systems nur von zwei Variabeln abhängt, etwa Volumen und Temperatur, oder Druck und Volumen oder dergl., so ist das Diagramm ein ebenes. Bei einer dritten unabhängigen Variablen wird eine räumliche Figur nötig, bei mehr Variablen läßt die graphische Darstellung der Einzelheiten des Prozesses im Stich. Man kann übrigens auch, wie es namentlich von Gibbs[1] geschehen ist, in diesem Falle eine ebene, graphische Darstellung anwenden, die allerdings nicht alle Einzelheiten des Prozesses wiedergibt, wenn man als Variable zwei von den drei Größen Energie, Entropie (siehe weiter unten) und Volumen des Systems wählt.

Wählt man als Koordinaten Druck und Volumen und besteht die Arbeit, die das System leistet, nur in der Überwindung des äußeren Druckes, so stellt der Flächeninhalt einer Figur, welche von dem Wege, von der Volumenachse und von den Anfangs- und Endordinaten (Drucken) begrenzt wird, diese Arbeit dar.

Die vollständige Darstellung des Zustands eines Systems mit zwei unabhängigen Variablen, etwa Druck p und Temperatur T, von denen die übrigen Eigenschaften des Systems, hauptsächlich das Volumen v, die Entropie S, die innere Energie U abhängen, wird durch Flächen gegeben, die die eine abhängige Größe als Funktion der beiden unabhängigen darstellen, etwa $v = f(p, T)$ und an denen man das Verhalten der anderen Eigenschaften, etwa U und S, durch geeignete Konstruktionen ebenfalls darstellen kann. Außer der zunächst naheliegend v-p-T-Fläche hat Gibbs[2] noch die Konstruktion anderer Flächen gelehrt, namentlich der v-S-U-Fläche und der p-S-U-Fläche, welche in vielen Fällen eine übersichtliche Darstellung der Erscheinungen von Körpersystemen ermöglicht.[3]

B. Der zweite Hauptsatz.

10. Während der erste Hauptsatz nichts anderes als der Satz von der Erhaltung der Energie ist, also für jede Form der Energie in gleicher Weise gilt, ist der zweite Hauptsatz ein solcher, welcher ganz allein für die Energie in der Wärmeform gilt. Auch er ist aus einer großen Reihe von Einzelerfahrungen abgezogen, ist aber allgemeiner als diese, und kann nur dadurch als bewiesen gelten, daß keine seiner Folgerungen der Erfahrung widerspricht, vielmehr alle ihr entsprechen. Dieser allgemeine Grundsatz, auf dem der zweite Hauptsatz basiert, lautet:

[1] J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. Deutsch von Ostwald, p. 1. R. Mollier, Verh. d. Vereins zur Beförd. des Gewerbefleißes 1893. p. 160. M. B. Brunhes, Journ. de Phys. (3) **10.** 309. 1901. L. Marchis, ibid. (4) **4.** 509. 1905. — [2] J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, p. 41. — [3] S. z. B. die Behandlung einer p-S-U-Fläche bei W. P. Boynton, Phys. Rev. **11.** 291. 1901.

Digitized by Google

Die Wärme kann nicht von selbst von tieferer Temperatur zu höherer übergehen. Er ist in dieser Form von CLAUSIUS (1850) aufgestellt worden. Dabei bedeutet das Wort „von selbst", daß nicht eine andere, bleibende Veränderung zugleich stattgefunden hat, welche den eventuellen Übergang der Wärme von niederer Temperatur zu höherer kompensiert. W. THOMSON[1] (Lord KELVIN) hat etwas später (1851) den Grundsatz in der Form ausgesprochen:

„Es ist unmöglich, aus irgend einem System von Körpern mechanische Arbeit dadurch zu erhalten, daß man es unter die tiefste Temperatur der umgebenden Körper abkühlt."

Der CLAUSIUSsche Satz macht also einen Unterschied zwischen Wärme höherer Temperatur und niederer Temperatur, einen Unterschied, den der erste Hauptsatz nicht macht. Nach dem ersten Hauptsatze sind a Kalorien von 100^0 genau gleichwertig a Kalorien von 0^0. Jede Kalorie ist eine bestimmte Menge Energie (427 Kilogrammeter im Mittel), ihre Temperatur kommt gar nicht in Betracht, sie lassen sich also einfach ihrem absoluten Betrag nach füreinander setzen. Der zweite Hauptsatz macht aber einen Unterschied zwischen ihnen, indem er sagt, daß wohl a Kalorien von 100^0 sich von selbst in a Kalorien von 0^0 verwandeln lassen, während zu der umgekehrten Verwandlung noch die Leistung irgend einer Arbeit, oder irgend eine sonstige Veränderung notwendig ist.[2]

11. Um diesen Satz mathematisch zu formulieren, nehmen wir an, wir hätten zwei beliebige Systeme A und B, von welchen jeder einen einfachen und zwar zunächst umkehrbaren CARNNOTschen Kreisprozeß durchmachen soll, und zwar zwischen zwei Wärmereservoiren S_1 und S_2, welche die Temperaturen T_1 und T_2 haben und die so groß sind, daß diese Temperaturen sich nicht merklich ändern, auch wenn den Reservoiren kleine endliche Beträge von Wärmemengen entzogen werden. Bei dem umkehrbaren Prozeß muß dann der arbeitende Körper, wenn er mit den Reservoiren S_1 und S_2 in Verbindung tritt, genau die Temperatur T_1 bezw. T_2 haben. Bei diesen Prozessen tritt folgendes ein.

1. Zunächst dehnt sich das erste System A bei der Temperatur T_1 aus, es nimmt zu dem Zwecke die Wärmemenge Q_1 von der äußeren Quelle S_1 auf, welche die Temperatur T_1 hat.

2. Das System wird weiter adiabatisch ausgedehnt, wobei es keine Wärme aufnimmt, aber eine niedere Temperatur erlangt. Diese niedere Temperatur soll gerade gleich T_2 werden, so weit soll also der Körper adiabatisch ausgedehnt werden.

3. Das System wird isotherm bei T_2 zusammengedrückt, wobei es die Wärmemenge Q_2 abgibt an das Reservoir S_2 von der Temperatur T_2.

4. Das System wird adiabatisch auf den Anfangszustand gebracht.

Die gesamte von dem System aufgenommene Wärme ist in mechanischen Einheiten

$$Q_1 - Q_2 \quad .$$

Die gesamte dabei geleistete äußere Arbeit sei W, so daß

$$(Q_1 - Q_2) = W$$

ist. Da die Temperaturen der Wärmequellen in unserem Falle gleich denen des mit ihnen verbundenen Systems sind, so sind die Prozesse in bezug auf den Wärmeübergang umkehrbar. Ist ferner zugleich der Druck, der auf dem System lastet, stets genau gleich dem Drucke, den das System nach außen ausübt, so sind die Prozesse auch in bezug auf die äußere Arbeit umkehrbar. In diesem Falle kann der ganze Kreisprozeß auch so geführt werden, daß man von außen

[1] W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinb. (II.) **20**. 262. 1851. — [2] Über eine andere Fassung der Grundlage des zweiten Hauptsatzes s. N. SCHILLER, Beibl. **22**. 758. 1898; **24**. 614. 1900; DRUDEs Ann. **5**. 313. 1901. G. H. BRYAN, BOLTZMANN-Festschrift 1904. p. 123.

Digitized by Google

eine Arbeit W auf das System überträgt und daß das System dabei zugleich bei der niederen Temperatur T_2 die Wärmemenge Q_2 aufnimmt und bei der höheren Wärmemenge Q_1 abgibt. Es ist dann

$$- Q_1 + Q_2 = - W \quad , \qquad \text{also auch} \qquad (Q_1 - Q_2) = W \quad .$$

Wir wollen nun mit dem zweiten System B denselben Kreisprozeß zwischen denselben Temperaturgrenzen und zwar auch umkehrbar vor sich gehen lassen. Die bei den Temperaturen T_1 und T_2 aufgenommenen bezw. abgegebenen Wärmemengen seien R_1 und R_2, die geleistete bezw. aufgenommene Arbeit sei U. Dann ist

$$R_1 - R_2 = U \quad .$$

Es fragt sich nun, ob der Nutzeffekt dieses CARNOTschen Kreisprozesses, d. h. ob das Verhältnis

$$N_1 = \frac{W}{Q_1} \qquad \text{bezw.} \qquad N_2 = \frac{U}{R_1}$$

abhängig ist von der Natur des Systems, welches den CARNOTschen Zykel durchführt, oder nicht. CARNOTs Verdienst ist es, zuerst gezeigt zu haben, daß dieses Verhältnis unabhängig ist von der Natur des Systems und nur abhängig ist von den Temperaturen T_1 und T_2. Aus dem CLAUSIUSschen Grundsatze wird dies auf folgende Weise bewiesen.

Da sowohl der Prozeß des Körpers A wie der des Körpers B umkehrbar sein sollten, so führen wir mit den beiden Systemen A und B einen doppelten Kreisprozeß zwischen T_1 und T_2 so aus, daß wir zunächst A im direkten Sinne die Arbeit W leisten lassen und dann B im umgekehrten Sinne die Arbeit $U = W$ aufnehmen lassen. Es wird dann aus der Quelle mit der Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1 entnommen, dagegen R_1 ihr zugeführt, so daß im ganzen $Q_1 - R_1$ ihr entnommen ist. Der zweiten Quelle wird die Wärmemenge Q_2 zugeführt, R_2 entnommen, so daß ihr im ganzen $Q_2 - R_2$ zugeführt wird. Das Resultat ist also, daß der ersten Quelle die Wärme $Q_1 - R_1$ entnommen, der zweiten $Q_2 - R_2$ zugeführt wird. Da nun

$$(Q_1 - Q_2) = W \qquad \text{und} \qquad (R_1 - R_2) = U$$

ist und da

$$W = U$$

sein soll, so ist

$$Q_1 - R_1 = Q_2 - R_2 \quad .$$

Es wird also der ersten Quelle S_1 genau so viel entnommen, als der zweiten zugeführt wird, und zwar müssen beide Wärmemengen gleich Null sein.

Angenommen nämlich, es sei $Q_2 - R_2 < 0$, so würde das Resultat des Prozesses das sein, daß dem Reservoir von der Temperatur T_2 die negative Wärmemenge $Q_2 - R_2$ zugeführt, also die positive Wärmemenge $R_2 - Q_2$ entzogen wäre, und daß das Reservoir von der Temperatur T_1 die ebenso große Wärmemenge $R_1 - Q_1$ erhalten hätte. Es würde also, ohne jede sonstige Veränderung (denn die Arbeiten W und U haben sich aufgehoben) bloß die Wärmemenge $R_2 - Q_2$ von der niederen Temperatur auf die höhere gebracht worden sein, was dem CLAUSIUSschen Grundsatze widerspricht. Wäre umgekehrt $Q_2 - R_2 > 0$, so brauchten wir die beiden Prozesse bloß umgekehrt zu führen, nämlich mit dem System B den Kreisprozeß im direkten, mit A im umgekehrten Sinne auszuführen und würden dann wieder auf denselben Widerspruch mit dem an die Spitze gestellten Grundsatze geführt werden. Das Resultat ist also, daß

$$Q_2 = R_2 \quad , \qquad \text{also auch} \qquad Q_1 = R_1$$

Digitized by Google

und daher

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{R_2}{R_1}$$

ist.

Daher ist auch

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \quad , \quad \text{also} \quad N_1 = N_2 \quad .$$

Der Nutzeffekt ist also unabhängig von der Natur des Systems und nur abhängig von den Temperaturgrenzen, in welchen der CARNOTsche Prozeß verläuft.

12. Um nun den Wert von Q_2/Q_1 für einen umkehrbaren Prozeß zu finden, brauchen wir nach dem Gesagten es bloß für irgend einen möglichst einfachen Fall zu berechnen. Den einfachsten Fall bildet ein vollkommenes Gas, das dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz

$$p v = R T$$

folgt, wo T die absolute Temperatur ($273^0 + t$) bedeutet. Für ein solches Gas ergibt sich aus dem bekannten Versuch von JOULE, daß die innere Energie eines bestimmten Quantums nur abhängig ist von der Temperatur, nicht abhängig ist von dem Volumen. Halten wir dieses Gas zunächst auf der Temperatur T_1 und dehnen wir sein Volumen aus von v_1 bis v_2, so nimmt sein Druck ab von p_1 bis p_2, so daß

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

ist. Die zuzuführende Wärmemenge ist, da die Temperatur des Gases und daher seine innere Energie nicht geändert werden soll:

$$Q_1 = \int_{v_1}^{v_2} p\, d v = R T_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{d v}{v} = R T_1 \log \frac{v_2}{v_1} \quad .$$

Wird bei dem zweiten Teile des Prozesses das Gas adiabatisch ausgedehnt, so wird seine Temperatur auf T_2 erniedrigt, während das Volumen auf V_2 wächst. Bei der darauf folgenden Kompression von V_2 bis V_1 wird dem Gase die negative Wärme zugeführt

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} p\, d v = R T_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{d v}{v} = R T_2 \log \frac{V_2}{V_1} \quad .$$

Da ferner das Gas ohne Wärmezufuhr das eine Mal von v_2 bis V_2 ausgedehnt, das andere Mal von V_1 bis v_1 komprimiert wurde, zwischen denselben Temperaturen T_1 und T_2, so muß

$$\frac{v_2}{V_2} = \frac{v_1}{V_1}$$

sein, also ist

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad , \quad \text{oder auch} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad .$$

Das Verhältnis der bei einem einfachen umkehrbaren CARNOTschen Prozeß aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen ist gleich dem Verhältnis der absoluten Temperaturen.

Rechnen wir die abgegebene Wärme Q_2 als negative aufgenommene, so ist der Ausdruck dieses Satzes

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad .$$

Digitized by Google

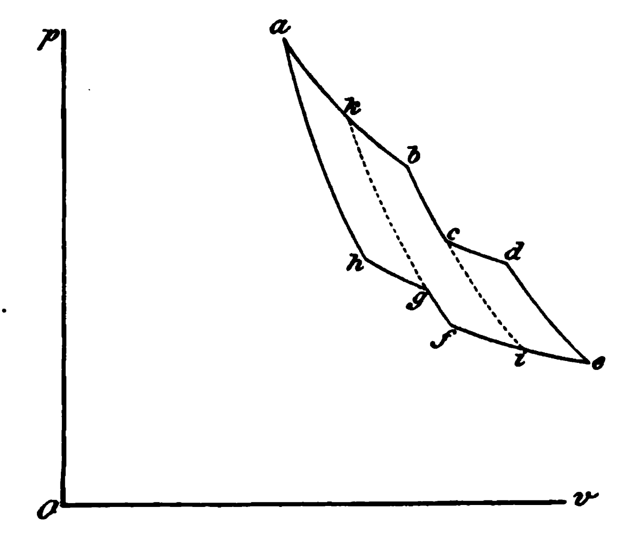
13. Führt nun ein System einen komplizierteren umkehrbaren Kreisprozeß aus, z. B. den Prozeß, der durch Figur 113 dargestellt ist, in welchem

ab und cd isotherme Ausdehnungen,
bc und de adiabatische Ausdehnungen,
ef und gh isotherme Kompressionen,
fg und ha adiabatische Kompressionen

bedeuten, so sieht man durch Ziehen der Hilfslinien kg und ci, daß man diesen ganzen Prozeß in drei einfache CARNOTsche Prozesse zerlegen kann, indem man nämlich den Prozeß sich in der durch folgende Buchstaben gegebenen Reihenfolge ausgeführt denkt:

$$akbcde \quad i-c-i \quad f \quad g-k-g \quad ha \quad .$$

Die Linien ci und kf werden dann von dem System hintereinander in der einen und der anderen Richtung durchlaufen, wodurch sie aus dem Endresultat verschwinden.



Figur 113.

Sind nun die aufgenommenen Wärmemengen (abgegebene als negativ aufgenommene gerechnet) längs

ak	kb	cd	ei	if	gh
q_1	q_1'	Q_2	q_3	q_3'	Q_4

und wird

$$q_1 + q_1' = Q_1 \quad , \qquad q_3 + q_3' = Q_3$$

gesetzt, so hat man folgende Geichungen, wenn die Temperaturen auf

	ab	cd	ef	gh
mit	T_1	T_2	T_3	T_4

bezeichnet werden:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 \quad , \qquad \frac{q_1'}{T_1} + \frac{q_3'}{T_3} = 0 \quad , \qquad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3}{T_3} = 0 \quad .$$

Digitized by Google

Durch Addition ergibt sich

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 \quad .$$

Haben wir nicht 4, sondern n solche Prozesse, so ist entsprechend

$$\sum_1^n \frac{Q_n}{T_n} = 0 \quad .$$

Also: Bei einem beliebigen, aus isothermen und adiabatischen Änderungen zusammengesetzten umkehrbaren Prozeß ist die Summe aller von dem System aufgenommenen Wärmemengen, jede dividiert durch die absolute Temperatur der Wärmequelle, von der sie abgegeben wurde, gleich Null.

14. Dieses Resultat läßt sich sofort erweitern auf den Fall, daß ein System einen ganz beliebigen geschlossenen umkehrbaren Kreisprozeß durchmacht. Dann kann man nämlich jedes kleine Stück des Weges ersetzen durch zwei Komponenten, von denen das eine auf der Isotherme, das andere auf einer adiabatischen Kurve liegt. Ist dann δQ die ganze auf diesem kleinen Stücke von der Temperatur T aufgenommene Wärmemenge, so ist für den ganzen geschlossenen umkehrbaren Kreisprozeß

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad .$$

Daraus folgt sofort, daß die unter dem Integralzeichen stehende Größe das Differential einer Funktion sein muß, welche nur von dem Zustand des Körpers, nicht von der Art der Veränderung abhängt. Diese Funktion bezeichnet CLAUSIUS als die Entropie des Systems. Ist also S die Entropie, so ist in jedem Moment für einen umkehrbaren Prozeß

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad .$$

oder, da nach dem ersten Hauptsatz für einen umkehrbaren Prozeß

$$\delta Q = dU + p\,dv$$

ist, so ist

$$\frac{dU + p\,dv}{T} = dS_v \quad .$$

Man kann daher auch sagen, die absolute Temperatur sei der integrierende Nenner der zugeführten Wärmemenge (ZEUNER).[1] Für jeden beliebigen, nicht geschlossenen, aber umkehrbaren Prozeß, der das System aus einem Zustand 1 in einen Zustand 2 überführt, ist

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad .$$

Wenn ein System auf umkehrbarem Wege sich so verändern soll, daß es keine Wärme aufnimmt noch abgibt, so ist das nur dann möglich, wenn es bei dieser

[1] Einen integrierenden Faktor hat jede derartige Differentialgleichung. Dieser Faktor ist aber im allgemeinen eine Funktion der beiden Variablen des Systems. Daß für δQ der integrierende Faktor bloß von der Temperatur, nicht auch etwa vom Volumen oder Druck abhängt, ist eine neue physikalische Tatsache, nicht eine bloße mathematische Folgerung. Siehe R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. **1.** 367. Siehe über integrierende Faktoren in Bezug hierauf: A. FLIEGNER, Beibl. **20.** 255. 1896. J. FARKAS, ibid. p. 256. W. F. DURAND, Phys. Rev. **4.** 343. 1897. N. SCHILLER, Journ. russ. phys. chem. Ges. **30.** 31. 1898; Beibl. **22.** 758. 1898. A. DENIZOT, DRUDES Ann. **7.** 358; **8.** 927. 1902. W. VOIGT, ibid. **8.** 472. 1902.

Digitized by Google

Veränderung konstante Entropie besitzt. Einen Prozeß, bei dem die Entropie eines Systems konstant bleibt, nennt man einen isentropischen. Also: **Bei umkehrbaren Prozessen ist jede adiabatische Änderung zugleich notwendig eine isentropische.**

15. Wir müssen nun untersuchen, was aus diesen Aussagen wird, wenn wir mit einem Körper A einen **nicht umkehrbaren** Prozeß ausführen. Zuerst wollen wir mit ihm einen einfachen CARNOTschen Kreisprozeß zwischen den zwei Reservoiren S_1 und S_2 von den Temperaturen T_1 und T_2 ausführen. Die nicht wesentlichen Bedingungen der Nichtumkehrbarkeit können dann bestehen 1. darin, daß der Körper A nicht die Temperaturen der Reservoire hat, 2. daß sein Druck ein anderer ist als der von außen auf ihn ausgeübte.

Im Falle, daß der direkte Weg ausführbar ist, der umgekehrte aber nicht, so geht im ersten Teile des CARNOTschen Prozesses eine Wärmemenge Q_1' von dem Reservoir S_1 auf den Körper über, der Körper hat aber die Temperaturen $T_1' < T_1$. Im dritten Teile geht die Wärme Q_2' von A auf S_2 über, wobei der Körper die Temperatur $T_2' > T_2$ hat. Wenn dieselbe Arbeit W geleistet wird, wie in dem früheren Falle, so muß $Q_1' - Q_2'$ noch gleich $Q_1 - Q_2$ sein. Es ist aber

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} = \frac{T_2'}{T_1'} \quad , \qquad \text{also} > \frac{T_2}{T_1} \quad ,$$

also

$$\frac{Q_1'}{T_1} < \frac{Q_2'}{T_2} \quad ,$$

oder, wenn alle Wärmen als aufgenommene in Rechnung gestellt werden,

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0 \quad .$$

Ist noch dazu die geleistete Arbeit kleiner als im Falle des umkehrbaren Prozesses, also $Q_1' - Q_2' < Q_1 - Q_2$, so ist, wenn überhaupt positive Arbeit, wie vorausgesetzt, nach außen geleistet werden soll, entweder $Q_1' \leqq Q_1$ oder $Q_2' \geqq Q_2$, mithin

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} > \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \quad ,$$

also wieder

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0 \quad .$$

Ist der indirekte Weg nicht umkehrbar, so hat der Körper A eine höhere Temperatur T_1'' als das Reservoir S_1, eine niedrigere Temperatur T_2'' als das Reservoir S_2. Da aber jetzt die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen das entgegengesetzte Zeichen haben, so folgt immer noch, daß

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0$$

ist.

Endlich müssen wir die wesentlichen Bedingungen der Irreversibilität, also Wärmeleitung und Reibung, betrachten.

Wenn in dem System selbst Wärmeleitung oder Strahlung stattfindet, wodurch Wärme von der höheren Temperatur auf die niedere übergeht, so werden die abgegebenen Wärmemengen bei niederer Temperatur vergrößert, also ist die Summe

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \text{ erst recht } < 0 \quad .$$

Digitized by Google

Wenn endlich in dem System durch Reibung Wärme erzeugt wird, so wird dadurch entweder die aufgenommene Wärme verkleinert oder die abgegebene Wärme vergrößert und es bleibt wieder

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0 \quad .$$

In allen betrachteten Fällen der Irreversibilität folgt also, daß die Summe der aufgenommenen (positiven oder negativen) Wärmemengen, jede dividiert durch die Temperatur der Quelle, von der sie herrührt, kleiner als Null ist.

Daraus folgt sofort, daß für einen ganz beliebigen geschlossenen, aber nicht umkehrbaren Kreisprozeß

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad ,$$

wobei δQ die auf dem nicht umkehrbaren Wege aufgenommene Wärmemenge, T die Temperatur der Wärmequelle ist, von der sie abgegeben ist.

Wenn ein System auf nicht umkehrbarem Wege sich von dem Zustand A nach dem Zustand B verändert, so denken wir uns das System von B nach A durch einen umkehrbaren Weg wieder zurückgeführt. Für den ganzen Prozeß gilt dann

$$\int\limits_{\text{irr}} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{\substack{A \\ \text{irr}}}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{\substack{B \\ \text{rev}}}^{A} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad .$$

Da aber

$$\int\limits_{\substack{B \\ \text{rev}}}^{A} \frac{\delta Q}{T} = S_A - S_B$$

ist, so folgt

$$\int\limits_{\substack{A \\ \text{irrev}}}^{B} \frac{\delta Q}{T} < S_B - S_A \quad .$$

Ebenso folgt für eine unendlich kleine irreversible Wärmeaufnahme

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{irrev}} < \delta S \quad .$$

16. Der Beweis, der in dem Vorhergehenden für die CLAUSIUSsche Gleichung bezw. Ungleichung für jeden beliebigen Kreisprozeß geführt wurde, basierte darauf, daß dieser Prozeß zerlegt wurde in eine große Anzahl von adiabatischen und isothermen Prozessen. Für diese einfachsten Prozesse aber war der Beweis nur geführt unter der zunächst vorliegenden Annahme, daß die Veränderung des Systems in einer Ausdehnung gegen einen konstanten Druck bestand. Man kann aus dieser Beweisführung zunächst nicht eigentlich mit voller Sicherheit schließen[1], daß die CLAUSIUSsche Gleichung bezw. Ungleichung auch gilt für ein beliebig zusammengesetztes System, zwischen dessen einzelnen Teilen ganz beliebige Veränderungen chemischer oder physikalischer Natur stattfinden. Klar ist allerdings, daß derartige Prozesse nur in die mechanische Wärmetheorie fallen, soweit mit ihnen Aufnahme oder Abgabe von Wärme und Leistung von

[1] S. a. G. BUCKINGHAM, Phys. Rev. 4. 39. 1896.

Digitized by Google

positiver oder negativer äußerer Arbeit verbunden ist. Denn nur solche Prozesse behandelt überhaupt die Thermodynamik.

Um die Gültigkeit des Beweises trotzdem zu sichern, bedenken wir, daß in dem Ausdrucke

$$\frac{\delta Q}{T}$$

unter δQ zwar diejenigen Wärmemengen verstanden sind, welche der arbeitende Körper zugeführt erhält, daß aber unter T zunächst diejenige Temperatur verstanden ist, welche die Wärmequelle besitzt, aus der δQ entnommen ist.[1] Nur für einen reversiblen Prozeß ist das T des arbeitenden Körpers auch gleich dem der Wärmequelle. Da nun jede dem Körper zugeführte Wärmemenge δQ einer Quelle entnommen ist, so gilt, wenn wir die einem Reservoir zugeführte Wärmemenge mit $\delta Q'$ bezeichnen, so daß $\delta Q' = - \delta Q$ ist, für die Reservoire die Bedingung, daß bei jedem reversiblen Kreisprozeß, den der beobachtete Körper zwischen ihnen ausführt,

$$\int \frac{\delta Q'}{T} = 0$$

ist und daß ebenso bei jedem irreversiblen Prozeß

$$-\int \frac{\delta Q'}{T} < 0$$

ist. Hier kommt nun von den Eigenschaften des absorbierenden Körpers nichts mehr vor, sondern die Gleichung bezw. Ungleichung bezieht sich nur auf die Reservoire. Daher gilt sie auch für ein ganz beliebiges System mit beliebig vielen unabhängigen Variablen und der Satz, daß für einen reversiblen Prozeß

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A$$

für einen irreversiblen Prozeß dagegen

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} < S_B - S_A$$

ist, gilt für ein jedes in das Gebiet der Thermodynamik fallende System.

C. Äquivalente Verwandlungen.

17. Für den zweiten Hauptsatz hat CLAUSIUS noch eine andere, oft vorteilhafte Auffassung kennen gelehrt.[2] Da bei jedem geschlossenen Kreisprozeß eine Umwandlung von Wärme in Arbeit und zugleich eine Überführung von Wärme höherer Temperatur in solche niederer Temperatur oder umgekehrt stattfindet, so ist es vorteilhaft, diese beiden Vorgänge mit demselben Namen, nämlich als Verwandlungen zu bezeichnen, und man hat dann je nach der Richtung des Prozesses folgende zusammengehörige Verwandlungen:

A. Bei dem direkten Prozeß

1. Verwandlung von Wärme in Arbeit.
2. Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niederer.

[1] S. darüber z. B. O. WIEDEBURG, DRUDES Ann. 5. 514. 1901. K. v. WESENDONCK, ibid. 2. 746. 1900; 7. 576. 1902. — [2] Vgl. dazu GROSS, WIED. Ann. 46. 339. 517. 1892.

Digitized by Google

B. Bei dem umgekehrten Prozeß
1. Verwandlung von Arbeit in Wärme.
2. Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in solche von höherer.

Man sieht aus diesen Prozessen, daß

a) eine Verwandlung von Wärme in Arbeit nur möglich ist, wenn gleichzeitig eine Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niederer stattfindet,
b) eine Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in solche von höherer nur möglich ist, wenn gleichzeitig Arbeit in Wärme verwandelt wird.

Die eine dieser Verwandlungen wird also immer durch die andere kompensiert, sie verhalten sich wie positive oder negative Größen. Daher muß (oder kann) irgend eine Funktion der entsprechenden Wärmemengen und zugehörigen Temperaturen existieren, welche die Eigenschaft hat, daß ihre Werte für eine Reihe von gleichzeitig oder nacheinander stattfindenden Verwandlungen einfach algebraisch addiert werden, so daß die algebraische Summe dieser Funktionen angibt, welche Verwandlungen am Schlusse eines Prozesses übrig sind. Diese gesuchte Funktion wollen wir den Verwandlungswert des betreffenden Prozesses nennen.

Bezeichnen wir daher

1. als positive Verwandlungen:

a) die Verwandlung von Arbeit in Wärme,
b) die Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in niedrige;

2. als negative Verwandlungen:

a) die Verwandlung von Wärme in Arbeit,
b) die Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in höhere,

so haben wir nur die Funktion zu suchen, welche den Wert dieser Verwandlungen in dem oben ausgesprochenen Sinne gibt.

1. Wird eine Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, so muß der gesuchte Verwandlungswert dnnach sein

$$- Qf(T) \quad .$$

2. Wird umgekehrt eine gewisse Arbeit in die Wärmemenge Q von der Temperatur T verwandelt, so muß der gesuchte Verwandlungswert sein

$$+ Qf(T) \quad .$$

3. Wird eine Wärmemenge Q_1 von der höheren Temperatur T_1 in solche von der niederen Temperatur T_2 verwandelt, so muß der gesuchte Verwandlungswert sein

$$+ Q_1 F(T_1 T_2) \quad .$$

4. Wird umgekehrt Q_1 von T_2 in T_1 verwandelt, so muß der gesuchte Verwandlungswert sein

$$- Q_1 F(T_2 T_1)$$

und man sieht zunächst, daß

$$F(T_1 T_2) = - F(T_2 T_1)$$

sein muß.

Wenden wir diese Ausdrücke, in denen f und F noch unbekannte Funktionen sind, auf den oben p. 570 angeführten einfachen CARNOTschen Kreis-

Digitized by Google

prozeß in seinen beiden Richtungen an, in denen bloß die beiden Temperaturen T_1 und T_2 vorkommen, so sieht man, daß, da

$$Q_1 = Q + Q_2$$

ist,

$$+ Q_2 F(T_1 T_2) - Q f(T_1) = 0$$

sein muß.

Da wir nun aber wissen, daß für diesen umkehrbaren Prozeß

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_2}{T_1} - \frac{Q}{T_1} = 0 \quad ,$$

so folgt

$$f(T_1) = \frac{1}{T_1} \quad , \quad F(T_1 T_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \quad ,$$

und es ist also

a) der Äquivalenzwert A der Verwandlung von Arbeit in die Wärmemenge Q von der Temperatur T oder umgekehrt

$$A = \frac{Q}{T} \quad ,$$

b) der Äquivalenzwert B der Verwandlung der Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 in solche von der Temperatur T_2

$$B = Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad .$$

Bei irgend einem geschlossenen oder ungeschlossenen Prozeß hat man also nur die entsprechenden Äquivalenzwerte algebraisch zu addieren.

Zeuner bezeichnet die Größe Q/T als das Wärmegewicht der Wärmemenge Q von der Temperatur T.

Zugleich sieht man, daß bei irgend einem beliebigen Prozeß die Summe aller Äquivalenzwerte wohl positiv oder Null, aber niemals negativ sein kann. Denn würde sie negativ sein, so würde das heißen, daß nach Kompensierung aller übrigen Verwandlungen nur übrig bleibt entweder

1. eine Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in höhere ohne Kompensation — was nach dem vorangestellten Clausiusschen Grundsatz unmöglich ist, oder

2. eine Verwandlung von Wärme in Arbeit, ohne Kompensation. Diese aber kann man zurückführen, indem man die Arbeit wieder durch einen Carnotschen Kreisprozeß in Wärme verwandelt, auf eine Verwandlung von Wärme von niederer Temperatur in solche von höherer Temperatur — was unmöglich ist.

Daraus folgt also, daß bei jedem beliebigen geschlossenen Prozeß

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leqq 0$$

sein muß, derselbe Satz, den wir schon oben bewiesen haben.[1]

D. Erläuterungen zum zweiten Hauptsatz.

18. Der zweite Hauptsatz ist in bezug auf seine Richtigkeit sowohl, wie in bezug auf seine Bedeutung vielfachen Diskussionen unterworfen worden.

---

[1] s. E. Carvallo, Journ. de Phys. (3) **8.** 161. 1899. K. v. Wesendonck, Wied. Ann. **67.** 444, **69.** 809. 1899. M. Planck, Drudes Ann. **1.** 621. 1900.

Digitized by Google

Es ist zunächst die Frage aufgeworfen worden, ob der zweite Hauptsatz etwas von dem ersten wesentlich verschiedenes sei, oder ob er in dem Satze von der Erhaltung der Energie mit enthalten sei.

Die letztere Ansicht, die zuerst sogar von hervorragenden Physikern bejaht wurde, ist zu verneinen. Am einfachsten ist die Unrichtigkeit dieser Anschauung in folgender Weise klar zu machen.

Nach dem ersten Hauptsatz kann und muß irgend eine maschinelle Vorrichtung genau ebenso viel Energie in irgend einer Form abgeben, wie man in sie in irgend einer anderen Form hineingegeben hat. Sie kann nicht mehr leisten, bei Berechnung aller Energieformen aber auch nicht weniger.

Eine solche Maschinerie könnte also ohne Zufuhr von Arbeit und ohne den ersten Hauptsatz zu verletzen, eine Anzahl Kalorien von 0^0 auf die Temperatur 100^0 bringen. Denn die Energie der Wärme hängt allein ab von der Zahl der Kalorien, gar nicht von der Temperatur derselben. Die Maschine könnte also fortwährend die Temperatur von gewissen Körpern erniedrigen und die Temperatur von anderen Körpern erhöhen, ohne daß man ihr andere Energie zuzuführen brauchte, als höchstens um die Reibungsverluste zu überwinden.

Daß dieses, was nach dem ersten Hauptsatz möglich erscheint, tatsächlich unmöglich ist, sagt der zweite Hauptsatz aus. Man kann eine solche Maschine, welche nur Wärme hebt, ohne Zufuhr von Arbeit, ein *Perpetum mobile* zweiter Art nennen. Dann beruht also der erste Hauptsatz auf der Unmöglichkeit eines *Perpetum mobile* erster Art, der zweite auf der Unmöglichkeit eines *Perpetum mobile* zweiter Art.

Nach dem Satze von der Erhaltung der Energie allein wäre es vollkommen möglich, bei einem See die eine Hälfte des Wassers zum Gefrieren zu bringen und die andere Hälfte des Wassers in der Temperatur zu erhöhen, ohne daß man dabei prinzipiell Arbeit leisten brauchte. Bei diesem Vorgang ist die kalorische Energie der einen Hälfte zum Teil in die andere Hälfte in gleichem Betrage gebracht worden, der Vorgang genügt also dem Satze von der Erhaltung der Energie. Ein solcher Prozeß wäre, wenn ein *Perpetum mobile* zweiter Art möglich wäre, immer auch praktisch auszuführen, da man eine mit Gasen oder Dämpfen arbeitende Maschine aufstellen könnte, welche ohne Arbeit aus dem kälteren Wasser ihre Energie in Form von Wärme entnimmt, und sie an das wärmere Wasser abgibt.

19. Eine weitere Frage ist die, ob der Grundsatz, der zum zweiten Hauptsatz führt, auch ganz allgemein richtig ist, oder ob es Prozesse gibt, die diesem Grundsatz widersprechen. Diese Frage ist viel diskutiert worden. Einige Einwendungen von HIRN und anderen hat CLAUSIUS[1] leicht widerlegen können. Schwieriger war schon die Frage, ob es nicht möglich sei, vermittelst Konzentration von Wärmestrahlen eine Temperatur zu erzeugen, die höher ist, als die Temperatur der Quelle, von der die Strahlen ausgegangen sind. Eine solche Möglichkeit ist z. B. von RANKINE[2] behauptet worden. CLAUSIUS hat zu dem Zweck eine ausführliche Untersuchung der Konzentration von Wärme- und Lichtstrahlen ausgeführt[3], welche ihn zu dem Schluß führte, daß das Strahlungsvermögen eines Körpers nicht bloß von der Natur seiner Oberfläche und Substanz und von seiner Temperatur, sondern auch von der Natur des umgebenden Mediums abhängen müsse. Es muß nämlich dem Quadrat des Brechungsindex dieses Mediums proportional sein. Nur in diesem Falle ist der zweite Hauptsatz auch bei der Wärmestrahlung, soweit sie sich auf die Konzentration von Strahlen bezieht, gültig. Dieser Schluß von CLAUSIUS ist von QUINTUS ICILIUS

[1] R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie 1. 354 f. — [2] W. J. M. RANKINE, Phil. Mag. (4) 4. 358. 1852. — [3] R. CLAUSIUS, l. c., p. 314.

Digitized by Google

und in jüngster Zeit von SMOLUCHOWSKI[1] experimentell als richtig bewiesen worden (s. „Wärmestrahlung" oben p. 366).

20. Ein anderer Einwand gegen den zweiten Hauptsatz, der sich auch auf die Wärmestrahlung bezieht, ist von EDDY[2] und BARTOLI[3] erhoben worden. EDDY erdachte eine Kombination, bei der vermittelst Wärmestrahlung die Temperatur eines wärmeren Körpers auf Kosten der Wärme eines kälteren Körpers erhöht wird. Dieser Einwand wird hinfällig, sobald man die mechanischen Druckkräfte mit in Betracht zieht, die bei der Strahlung auftreten und deren Existenz und Größe zuerst MAXWELL berechnet hat. In der Tat hat BOLTZMANN[4] gezeigt, daß der Einwand gegen den zweiten Hauptsatz dadurch gehoben wird, und er hat sogar durch diese Betrachtung das STEFANsche Strahlungsgesetz ableiten können (s. „Wärmestrahlung" oben p. 373).

21. Auf Grund der Diffusionserscheinungen hat TOLVER PRESTON[5] Einwände gegen den zweiten Hauptsatz erhoben, die aber von CLAUSIUS[6] widerlegt wurden.

22. Größere Bedeutung hat ein Einwand, welchen TAIT[7] nach MAXWELL aus der kinetischen Gastheorie entnommen hat. Danach solle es möglich sein, aus den durcheinander fliegenden Molekülen eines Gases, die alle mögliche Geschwindigkeiten haben, nur die wärmeren durch eine Scheidewand — ohne Arbeit — zu lassen, die kälteren aber zurückzubehalten, so daß man ohne Arbeit den einen Teil des Gases auf Kosten der Wärme des anderen in seiner Temperatur erhöhen, den anderen Teil aber abkühlen könnte. Ein solcher Vorgang ist denkbar, und die Entgegnung von CLAUSIUS ist nicht ganz befriedigend. Allgemein ist dagegen einzuwenden, daß der zweite Hauptsatz nicht auf einzelne Moleküle anzuwenden ist, sondern nur auf größere Gruppen von Molekülen. Er gibt in dieser Beziehung nur einen statistischen Mittelwert der Erscheinungen, er zeigt, was in einer großen Zahl von Molekülen, deren Bewegung sich selbst reguliert, durchschnittlich geschieht, daß dann eben im Durchschnitt die Wärme nur von dem wärmeren zum kälteren Körper übergeht. Auf zwei einzelne Moleküle angewendet, würde der Satz bei jedem nicht zentralen Stoße falsch sein können. Eine andere Ausdrucksweise dieser Bemerkung ist die, daß man sagt, man könne bei einzelnen Molekülen überhaupt nicht von Temperatur sprechen. Die Temperatur ist erst bestimmt in einem Komplex von sehr vielen Molekülen als das Mittel ihrer lebendigen Kräfte. In diesem Sinne hat BOLTZMANN[8] den zweiten Hauptsatz mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung in Zusammenhang gebracht. Er untersuchte nämlich, zunächst für eine große Reihe von Molekülen, die ähnliche Eigenschaften haben, wie sie in der Gastheorie angenommen werden, den wahrscheinlichsten Zustand derselben, wenn die lebendige Kraft gegeben ist, und findet, daß dieser wahrscheinlichste Zustand durch eine Funktion gegeben ist, die der Entropie entspricht. Positive Verwandlungen sind danach solche, welche einen wahrscheinlicheren Zustand des Körpers hervorbringen. So ist es z. B. bei zwei verschiedenen Gasen, die zusammengebracht werden, wahrscheinlicher, daß in einem Raumteile Moleküle beider Arten vorhanden sind, als nur von einer Art, daher ist die Diffusion eine positive Verwandlung.[9]

---

[1] QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. **127.** 30. 1866. Siehe auch E. WIEDEMANN, WIED. Ann. **39.** 495. 1895. SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, C. R. **123.** 230. 1896. — [2] H. T. EDDY, Proc. Am. Phil. Soc. **20.** 334. 1882; s. das Referat von L. BOLTZMANN, Beibl. **7.** 251. 1883; WIED. Ann. **22.** 31. 1884. — [3] A. BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore. Florenz bei le Monnier 1876; Nuov. Cim. (3) **15.** 193. 1894. — [4] L. BOLTZMANN, WIED. Ann. **22.** 291. 1884. — [5] TOLVER PRESTON, Nature **17.** 31. 1877; 203. 1878; Phil. Mag. (5) **6.** 400. 1878; s. auch J. AITKEN, Nature **17.** 260. 1878. — [6] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **4.** 341. 1878; siehe auch L. BOLTZMANN, Phil. Mag. (5) **6.** 236. 1878. — [7] P. G. TAIT, Lectures. 2. Aufl. p. 119; siehe R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **2.** 130. 1877. — [8] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **76.** 1. 1877; Vorlesungen über Theorie der Gase **1.** 124. 1896. — [9] L. BOLTZMANN, Wien. Anz. p. 115. 1878; s. H. A. LORENTZ, Versl. Ak. Wet. **5.** 252. 1896.

Digitized by Google

Andererseits ist aus dem obigen Einwand von TAIT doch zu ersehen, daß die durch den zweiten Hauptsatz ausgedrückte Eigenschaft der Körper, daß Energie in der Wärmeform nicht vollständig wieder in andere Energieformen, die unbeschränkt verwandelbar sind, übergeführt werden kann, nur darauf beruht, daß wir auf die einzelnen Moleküle nicht einwirken können. In diesem Sinne äußert auch HELMHOLTZ[1] Bedenken gegen die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes, indem er sagt, daß nur für unsere, dem Molekularbau gegenüber verhältnismäßig groben Hilfsmittel bloß die geordnete Bewegung wieder in andere Arbeitsformen frei verwandelbar ist, daß es aber eine offene Frage ist, ob eine solche Verwandlung (von Wärmeenergie) auch den feinen Strukturen der lebenden Gewebe gegenüber unmöglich sei. Er läßt also die Möglichkeit offen, daß in der lebenden Natur der zweite Hauptsatz nicht immer erfüllt sei.[2]

23. Was die mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes betrifft, so besteht zunächst einige Unsicherheit über den Begriff der Temperatur und insbesondere der absoluten Temperatur, die in die Gleichung

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leqq 0$$

eingeht. Die Temperaturen sind zunächst nach dem Quecksilberthermometer oder Luftthermometer gemessen. Aus dem CARNOT-CLAUSIUSschen Prinzip folgt zunächst nur, daß der Nutzeffekt einer Maschine, die nach dem einfachen CARNOTschen Kreisprozeß zwischen zwei Reservoiren mit den nach dem Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen t_1 und t_2 abhängt, daß dieser Nutzeffekt bei umkehrbarem Prozeß unabhängig von der Natur der Substanz ist. Ist also $\mu(t)$ eine unbekannte Funktion der Temperatur allein, so folgt aus diesem Prinzip zunächst nur, daß

$$\frac{Q_1}{\mu(t_1)} + \frac{Q_2}{\mu(t_2)} \leqq 0$$

und in weiterer Folge, daß

$$\int \frac{\delta Q}{\mu(t)} \leqq 0$$

ist. Daß diese Temperaturfunktion $\mu(t) = 273 + t = T$ gesetzt wird, folgt nur aus der Anwendung dieses Grundsatzes auf eine, mit einem vollkommenen Gase arbeitende Maschine. Für die Temperatur t, die irgendwie gemessen werden kann, wird nur der Grundsatz der Thermometrie vorausgesetzt, daß zwei Körper gleiche Temperaturen t besitzen, wenn zwischen ihnen kein Wärmeaustausch stattfindet. Da die Definition der absoluten Temperatur durch ideale Gase eben nur eine ideale ist und eine vielleicht unzulässige Extrapolation, über das beobachtete Intervall weit hinaus, involviert (die elektrischen Widerstandsverhältnisse führen zwar auf denselben Wert des absoluten Nullpunktes)[3], so ist die einzig mögliche Definition der absoluten Temperatur umgekehrt diejenige, welche sich aus der Zugrundelegung des zweiten Hauptsatzes ergibt. So wurde sie zuerst von Lord KELVIN[4] (1854) definiert. Danach verhalten sich die absoluten Temperaturen zweier Körper wie die Wärmemengen, die ein Hilfskörper, der einen

[1] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. **2**. 972. 1882; s. auch J. FARKAS, Beibl. **13**. 796. 1890. — [2] Eine ausführliche neuere Diskussion über die Hauptsätze der Thermodynamik, geführt von J. SWINBURNE, JOHN PERRY, S. EVERSHED, W. ROBINSON, O. LODGE, O. HEAVISIDE, C. GARRARD, M. PLANCK, H. POINCARÉ ist in Electrician **50**. 1903 enthalten. — [3] J. DEWAR und J. A. FLEMING, Phil. Mag. (5) **34**. 326. 1892; Phys. Revue **2**. 534. 1892. — [4] W. THOMSON (Lord KELVIN), Edinb. Trans. **21**. 125. 1854; Math. phys. papers **1**. 235.

Digitized by Google

einfachen, umkehrbaren CARNOTschen Kreisprozeß zwischen ihnen durchmacht, aufnimmt, bezw. abgibt. Aus

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

folgt als Definition

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad .$$

Zur wirklichen Herstellung eines absoluten Thermometers ist diese Definition bisher noch nicht geeignet, da umkehrbare Kreisprozesse sich nicht herstellen lassen (s. unten p. 630).

24. Ein weiterer vielfach umstrittener Punkt ist die Einführung der reversiblen und irreversiblen Prozesse. Gegen die umkehrbaren Prozesse ist häufig der Einwand gemacht worden, daß sie überhaupt nicht streng realisierbar seien, und daß daher alles, was aus ihnen geschlossen wurde, ungenau sei. Dagegen ist zu betonen, daß es auf die Ausführbarkeit der umkehrbaren Prozesse in der mechanischen Wärmetheorie gar nicht ankommt. Sie sind zugegebenermaßen sämtlich rein ideale, also in Wirklichkeit unausführbare Prozesse; aber ihre Bedeutung in der mechanischen Wärmetheorie liegt gar nicht in ihrer wirklichen Ausführbarkeit, sondern darin, daß sie die tatsächlich bestehenden Beziehungen zwischen den thermischen und mechanischen Eigenschaften im Gleichgewicht abzuleiten gestatten.[1] Diese Beziehungen sind unabhängig von den wirklichen Prozessen, die man mit den Körpern ausführt.

Daß man überhaupt bei dem zweiten Hauptsatze von einem Prozeß spricht, während er doch direkt nur für Gleichgewichtszustände gilt, ist zum Teil irreführend. Es ist dasselbe Verhältnis, wie man in der Mechanik, um das Gleichgewicht eines Systems zu bestimmen, davon spricht, daß die Arbeit der Kräfte bei jeder virtuellen Verschiebung Null ist, obwohl eben im Gleichgewicht gar keine Verschiebung existiert und daher überhaupt keine Arbeit geleistet wird. Hat man aus den Gleichgewichtsbedingungen in der Mechanik die Beziehungen zwischen den Kräften für die Gleichgewichtslage erkannt, so kann man dann auch daraus die Bewegungen in der Nähe der Gleichgewichtslage, wenn eine oder die andere Kraft fortgelassen wird, bestimmen. Die Gleichung des zweiten Hauptsatzes gilt zunächst für umkehrbare, d. h. unendlich langsame Prozesse, also für Gleichgewichtszustände. Hat man aus ihr die Beziehungen zwischen den dabei auftretenden Größen erkannt, so gelten diese nun auch für wirkliche Prozesse, die sich nicht weit von dem Gleichgewichtszustand entfernen. Um ein Beispiel anzuführen, nehmen wir ein ideales Gas, das dem Gesetz $pv = RT$ genügt und

[1] Man kann solche Beziehungen, reziproke Beziehungen, auch aus anderen Grundannahmen ableiten, die aber, soweit sie richtig sind, doch mit denen der Thermodynamik zusammenfallen müssen. Siehe z. B. W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 1. Aufl. **2.** 735. 1887. F. BRAUN, WIED. Ann. **33.** 337. 1888. M. GOUY, C. R. **108.** 343. 507. 794. 1889; Journ. de Phys. (2) **8.** 503. 1889. P. DUHEM, Ann. école normale **9.** 375. 1892. H. LE CHATELIER, Ann. Chim. Phys. (6) **27.** 566. 1890. Eine solche reziproke Beziehung ist von OSTWALD allgemein so formuliert worden: „Die korrelative Begleiterscheinung bei einer zwangsweisen Veränderung des Systems wirkt diesem Zwange entgegen." Und das BRAUN-LE CHATELIERsche Prinzip lautet in der Fassung von BRAUN: „Der Übergang eines Systems in einen neuen Gleichgewichtszustand ist immer derart, daß diejenige willkürlich hervorgebrachte Änderung der einen Variablen, welche den Übergang veranlaßt, bei dem Übergang von selber ihrem absoluten Betrage nach abnimmt. Ein stetig stabil veränderliches System ist also gleichzeitig ein sich selbst beruhigendes." Die Fassung dieses Satzes, für die BRAUN (l. c.) eine große Anzahl von Beispielen gibt (s. auch O. CHWOLSON, Lehrbuch der Physik. Deutsche Ausgabe III, p. 474. 1905), scheint aber doch zu allgemein zu sein. Vorgänge, wie sie bei den Influenzmaschinen, den Dynamomaschinen, der LINDEschen Luftverflüssigungsmaschine auftreten und bei denen die Wirkung die Ursache unterstützt, scheinen dem Prinzip zu widersprechen.

Digitized by Google

nehmen v und T als die beiden unabhängigen Variablen. Für einen umkehrbaren Kreisprozeß ist

$$\delta Q = dU + p\,dv \quad , \quad \frac{\delta Q}{T} = dS$$

und daher

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} \quad , \quad \frac{dS}{\partial v} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial v} + \frac{p}{T} \quad .$$

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt durch passende Differentiation

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T} - \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial v} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial T} \quad ,$$

also

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p = 0 \quad .$$

Für ein ideales Gas ergibt sich also, daß im Gleichgewichtszustand die innere Energie unabhängig vom Volumen ist, was von Joule-Thomson für die wirklichen Gase auch angenähert gezeigt wurde. Für alle Prozesse, die wir mit einem idealen Gase ausführen, und die sich nicht sehr von Gleichgewichtszuständen entfernen, können wir dann immer $\partial U/\partial v = 0$ setzen. Ob allerdings dieselbe Gleichung auch für tumultuarische Prozesse während ihres Verlaufs, nicht nach Erlangung des Endzustandes gilt, folgt aus der obigen Betrachtung nicht. Die durch den zweiten Hauptsatz abgeleitete Beziehung zwischen den in Betracht kommenden mechanischen und thermischen Größen gilt dann auch für etwa nicht umkehrbare Prozesse, welches ja die wirklichen Prozesse immer sind, falls sie nicht zu rasch vor sich gehen und jedenfalls stets für das Endresultat dieser Prozesse.

Daher kommt es nur darauf an, ob man umkehrbare Prozesse ersinnen kann, um die Eigenschaften der Systeme abzuleiten. Ja es ist schließlich nicht einmal nötig, solche umkehrbare Prozesse zu ersinnen. Selbst wenn man keinen umkehrbaren Weg ausfindig machen kann, gibt die Gleichung $\delta Q = T\,dS$ die notwendigen Beziehungen der Eigenschaften des Systems im Gleichgewicht. Anordnungen, welche umkehrbare Prozesse liefern, sind oben bereits für einfache Fälle angegeben. Für Prozesse, bei denen eine Mischung von Stoffen verschiedener Art vorkommt, erweist sich als zweckmäßig die Einführung halbdurchlässiger Wände[1], mit denen man die Mischung nach Belieben vornehmen und Wärme- und Arbeitszufuhr berechnen kann. Es ist aber die spezielle Ausbildung solcher Vorrichtungen für umkehrbare Prozesse nicht nötig.

Die irreversiblen Prozesse sind die in der Natur wirklich vorkommenden. Sie unterscheiden sich in den einfachsten Fällen dadurch von den reversiblen, daß die zugeführten Wärmemengen bezw. die geleisteten Arbeiten in ihnen andere Werte haben, als bei den reversiblen. Die irreversiblen Prozesse führen häufig von selbst ebenfalls zu einem Gleichgewichtszustand, der dann dem Gesetz der reversiblen Prozesse unterliegt, oder sie führen zu keinem Gleichgewichtszustand. Damit fallen sie dann ganz aus der Betrachtung der bisherigen Thermodynamik heraus. Denn diese betrachtet nur Gleichgewichtszustände der Systeme. Die Bewegung der Systeme, also diejenigen Prozesse, in welchen die Zeit eine wesentliche Rolle spielt, fällt gegenwärtig noch aus der Thermodynamik heraus.[2]

---

[1] J. H. van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chemie **1.** 479. 1887. — [2] Über umkehrbare und nicht umkehrbare Prozesse siehe auch folgende Arbeiten, deren Ausgangspunkte zum Teil irrtümlich sind. Th. Gross, Wied. Ann. **46.** 339. 517. 1892; **48.** 12. 773. M. Planck, ibid. **46.** 162. 1892. C. Neumann, Ber. sächs. Akad. d. Wiss. 1891. p. 75.

Digitized by Google

E. Die Richtung der thermodynamischen Prozesse.

25. Die nicht umkehrbaren Prozesse können sehr mannigfaltiger Natur sein. Wir haben schon die beiden Hauptfälle besprochen, 1. daß die Körper, zwischen denen Wärmeübergänge stattfinden, endliche Temperaturdifferenzen haben, und 2. daß die Körper, an und von denen mechanische Arbeit geleistet wird, nicht im Gleichgewicht stehen. Fälle allgemeinerer Art sind die Diffusionserscheinungen, die Auflösung von Salzen in Wasser, die nicht ohne weiteres rückgängig gemacht werden kann, die chemische Verbindung verschiedener Stoffe, die Reibung und Wärmeleitung der Körper (welche auch in den obigen Fällen 1 und 2 mit enthalten sind). Da die innere Energie und die Entropie Funktionen des Körpersystems sind, die sich durch die unabhängigen Variablen, von denen der augenblickliche Zustand des Systems abhängt, darstellen lassen, so entsteht die Frage, wie ändern sich diese Größen, wenn das System auf einem nicht umkehrbaren Wege aus einem Anfangszustand in einen Endzustand übergeführt wird.

Da diese Größen in einem Zusammenhang stehen, so läßt sich die Änderung, die eine von ihnen erfährt, nur dann allgemein bestimmen, wenn über die andere in bestimmter Weise Festsetzungen getroffen sind.

26. Es sei einmal dem System auf umkehrbaren Wege eine Wärmemenge δQ zugeführt und von ihm ebenfalls auf umkehrbaren Wege eine äußere Arbeit δW geleistet, ein anderes Mal sei dem System auf nicht umkehrbaren Wege eine Wärmemenge $\delta Q'$ zugeführt und von ihm eine Arbeit $\delta W'$ geleistet. Durch die beiden Prozesse soll sich die innere Energie des Systems um die Beträge dU bezw. dU', die Entropie um dS bezw. dS' ändern, die Temperaturen der Quellen, von denen δQ bezw. $\delta Q'$ aufgenommen werden, seien T und T'. Dann ist

1. für den umkehrbaren Prozeß

$$\delta Q = dU + \delta W \quad , \qquad \delta Q = T dS \quad ,$$

2. für den nicht umkehrbaren Prozeß

$$\delta Q' = dU' + \delta W' \quad , \qquad \delta Q' < T' dS' \quad ,$$

Es ergibt sich daher, wenn man δQ durch die zweite Gleichung bezw. Ungleichung eliminiert

1. für den umkehrbaren Prozeß

$$T dS = dU + \delta W \quad ,$$

2. für den nicht umkehrbaren Prozeß

$$T' dS' > dU' + \delta W' \quad .$$

Man kann diese Ausdrücke allgemein zusammenfassen in

$$T dS \geqq dU + \delta W \quad .$$

M. PLANCK, Ztschr. f. phys. Chemie **8.** 647. 1891. F. LUCAS, C. R. **103.** 1180. 1886; **104.** 49. 519. 1887. P. WALD, Ztschr. f. phys. Chemie **1.** 408. 1887; **2.** 513. 1888. H. LE CHATELIER, Bull. Soc. Chim. **50.** 595. 1881. J. PARKER, Phil. Mag. (5) **25.** 512. 1888. E. CARVALLO, Journ. de Phys. (3) **8.** 161. 1899. O. WIEDEBURG, DRUDES Ann. **5.** 514. 1901. MC F. ORR, Phil. Mag. (6) **8.** 509. 1904. M. PLANCK, ibid. (6) **9.** 167. E. BUCKINGHAM, ibid. (6) **9.** 208. 1904. Über Geschwindigkeitsänderungen der Entropie u. s. w. W. VOIGT, Gött. Nachr. 1895. p. 135. Über kinetische Behandlung irreversibler Prozesse L. NATANSON, Phil. Mag. (5) **41.** 385. 1896. P. DUHEM, Proc. verb. Soc. Bordeaux 1897. p. 1; Beibl. **22.** 299. 1898. L. NATANSON, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 302. 1897. P. DUHEM, LIOUV. Journ. (5) **4.** 5. 1898. L. NATANSON, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 285. 1898; **30.** 681. 1899. Lord KELVIN, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22.** 126. 1897/98.

Digitized by Google

Dabei bedeutet δW eine umkehrbare oder nicht umkehrbare Arbeit. Aus dieser Gleichung ergeben sich eine Reihe von Folgerungen.

27. Wenn dem System keine Wärme von außen zugeführt wird, während es aber doch nach außen Arbeit leisten kann, also wie man sagen kann, wenn es nur thermisch, nicht aber mechanisch gegen die Außenwelt isoliert ist, so ist

$$\delta Q = 0 \quad , \quad \text{also} \quad dU + \delta W = 0$$

und daher

$$TdS \geqq 0 \quad .$$

Bei einem solchen System ist also jede nicht umkehrbare Veränderung verbunden mit einem Wachstum der Entropie. Bei einer umkehrbaren Veränderung bleibt die Entropie konstant. Da die Arbeit hierbei nur auf Kosten der inneren Energie des Systems geliefert wird, diese Arbeit aber positiv oder negativ sein kann, so kann die innere Energie eines solchen Systems zunehmen oder abnehmen, die Entropie kann aber nur wachsen.

Wir spezialisieren den Satz weiter, indem wir annehmen, daß das System von außen weder Wärme aufnehmen, noch nach außen Arbeit leisten soll. Ein solches System nennen wir ein vollkommen abgeschlossenes, oder auch thermisch und mechanisch isoliertes. Bei einem solchen System ist

$$\delta Q = 0 \quad , \quad \delta W = 0 \quad , \quad \text{also} \quad dU = 0 \quad ,$$

d. h. die innere Energie eines solchen Systems bleibt absolut konstant und aus unserer Gleichung folgt noch immer, daß

$$TdS \geqq 0 \quad , \quad \text{also} \quad dS \geqq 0$$

sein muß, daß also die Entropie des Systems bloß zunehmen kann, oder im Falle der umkehrbaren Prozesse konstant bleiben muß.

Also ergeben diese beiden Folgerungen folgende Sätze:

A. In einem vollkommen abgeschlossenen, d. h. thermisch und mechanisch isolierten System bleibt die innere Energie konstant, dagegen muß die Entropie bei jedem irreversiblen Prozeß im Innern des Systems wachsen, während sie bei jedem umkehrbaren Prozeß ebenfalls konstant bleibt.

B. In einem nur thermisch, aber nicht mechanisch isolierten System kann ebenfalls die Entropie nur wachsen, oder im Grenzfalle konstant bleiben. Dagegen nimmt die innere Energie eines solchen Systems ab oder zu je nach dem Betrag der geleisteten oder empfangenen mechanischen Arbeit.

Da in einem wohl mechanisch, aber nicht thermisch isolierten System $\delta W = 0$ ist, so folgt noch weiter, daß, wenn S konstant bleibt, $dU < 0$ ist, also

C. In einem nur mechanisch, aber nicht thermisch isolierten System nimmt bei konstant bleibender Entropie die innere Energie ab.

28. Dieselben Sätze lassen sich auch für endliche Veränderungen ohne weiteres beweisen. Wir wollen das nur für den Fall A. tun.

Es sei ein nach außen hin völlig abgeschlossenes System vorhanden, das auf einem nicht umkehrbaren Wege von dem Zustand 1 in den Zustand 2 übergeführt, und daß außerdem beliebige umkehrbare Änderungen (von 2 nach 3, von 3 nach 4 u. s. w.) machen könne. Wir wollen nun annehmen, daß ein umkehrbarer Weg von 1 nach 2 (oder umgekehrt) auch denkbar sei und wollen das System der Reihe nach folgende Prozesse ausführen lassen, wobei Irr bedeuten soll ein nicht umkehrbarer (irreversibler) Prozeß, und Rev ein reversibler Prozeß

$$\text{Irr}\,1-2\;,\quad \text{Rev}\,2-3\;,\quad \text{Rev}\,3-4\;,\quad \text{Rev}\,4-5\ldots,\quad \text{Rev}\,(n-1)-n\quad ,$$
$$\text{Rev}\,[n-(n-1)]\ldots,\quad \text{Rev}\,5-4\;,\quad \text{Rev}\,4-3\;,\quad \text{Rev}\,3-2\;,\quad \text{Rev}\,2-1\quad .$$

Digitized by Google

Wenden wir auf diese Reihe von Prozessen den zweiten Hauptsatz an, so ergibt sich, da sich die umkehrbaren Prozesse von 2 bis n auf dem Rückweg gerade kompensieren, einfach

$$\int_{\substack{1\\ \mathrm{irr}}}^{2} \frac{\delta Q_{\mathrm{irr}}}{T} + \int_{\substack{2\\ \mathrm{rev}}}^{1} \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} < 0 \quad .$$

Nun ist aber

$$\int_{2}^{1} \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} = S_1 - S_2 \quad ,$$

also

$$\int_{\substack{1\\ \mathrm{irr}}}^{2} \frac{\delta Q_{\mathrm{irr}}}{T} < S_2 - S_1 \quad .$$

Da nun der Voraussetzung nach das System vollkommen abgeschlossen bleiben soll, so ist

$$\int_{\substack{1\\ \mathrm{irr}}}^{2} \frac{\delta Q_{\mathrm{irr}}}{T} = 0 \quad ,$$

da eben keinerlei Wärme dem System zugeführt werden soll. Daraus folgt, daß

$$S_2 > S_1 \quad .$$

Das heißt: die Entropie des Systems ist am Schlusse des irreversiblen Prozesses größer als am Anfang.

Es ist festzuhalten, daß dieser Satz nur dann gilt, wenn die Energie des Systems absolut konstant während des Prozesses bleibt (oder sich nur durch Leistung äußerer Arbeit, nicht durch Wärmezufuhr ändert). Wenn dem System Wärme zugeführt oder entzogen wird, so daß sein Energieinhalt am Schlusse ein ganz anderer ist als am Anfang, so ist es durchaus nicht notwendig, daß die Entropie nur zugenommen haben muß.

29. Falls das System nicht ein in sich abgeschlossenes ist, so gilt immer noch für einen nicht umkehrbaren Prozeß von 1 bis 2 die Ungleichung

$$\int_{\substack{1\\ \mathrm{irr}}}^{2} \frac{\delta Q_{\mathrm{irr}}}{T} < S_2 - S_1 \quad .$$

Aber es ist hier nicht $\delta Q_{\mathrm{irr}} = 0$. Der wichtigste Fall ist nun bei solchen nicht adiabatischen Prozessen der, daß die Temperatur konstant bleibt, daß die Prozesse also isotherme sind. Dann tritt T vor das Integral und es wird

$$\frac{Q_{\mathrm{irr}}}{T} < S_2 - S_1 \quad .$$

Nun ist nach dem ersten Hauptsatze

$$Q_{\mathrm{irr}} = U_2 - U_1 + W \quad ,$$

wo U_2, U_1 die Werte der inneren Energie des Systems im Zustand 2 und 1 und W die (irreversible) geleistete äußere Arbeit ist. Daraus folgt dann

$$U_2 - U_2 - T(S_2 - S_1) + W < 0 \quad .$$

Digitized by Google

Die Größe $U - TS$ ist, ebenso wie U und S, eine nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängige Funktion der Variablen. Sie ist von HELMHOLTZ[1] mit $\mathfrak{F}$ bezeichnet und die freie Energie des Systems genannt worden. Wir haben danach

$$\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 + W < 0 \quad .$$

W ist die von dem System nach außen abgegebene, geleistete Arbeit. Wir finden also: Ist bei einem isothermen Prozeß die nach außen abgegebene Arbeit positiv, so ist $\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 < - W$, also $\mathfrak{F}_1 < \mathfrak{F}_2$, d. h. die freie Energie nimmt dabei ab. Ist umgekehrt W negativ, d. h. wird dem System von außen Energie in der Form von Arbeit zugeführt, so ist $\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 < W$. Dabei kann also die freie Energie zu- oder abnehmen. Wenn das System mechanisch isoliert ist (aber nicht thermisch), also keine Arbeit nach außen leistet, so tritt immer der erste Fall ein, d. h. es ist dann immer $\mathfrak{F}_1 < \mathfrak{F}_2$, die freie Energie kann nur abnehmen.[2]

30. Für den häufig vorkommenden Fall, daß die äußeren Kräfte, gegen welche die Arbeit geleistet wird, ein Potential haben, wird der eben entwickelte Ausdruck noch einfacher. Ist V das Potential der Kräfte, welche von außen auf das System wirken, so ist die Arbeit $\delta A (= - \delta W)$, welche diese Kräfte an dem System bei einer unendlich kleinen Verschiebung leisten $= - dV$, und es ist umgekehrt die Arbeit δW, welche das System gegen diese Kräfte leistet $= dV$. Mithin ist die Arbeit W beim Übergang von 1 zu 2

$$W = V_2 - V_1$$

und unsere Gleichung wird

$$U_2 - U_1 - T(S_1 - S_2) + V_2 - V_1 \leqq 0 \quad .$$

Setzen wir also den Ausdruck

$$U - TS + V = \Psi \quad ,$$

so haben wir für einen isothermen Prozeß

$$\Psi_2 - \Psi_1 \leqq 0 \quad .$$

Die Größe Ψ kann man nach dem Vorgang von DUHEM[3] das thermodynamische Potential des Systems bei dem gegebenen Kräftepotential V nennen, und wir haben also den Satz:

Bei jedem isothermen Prozeß, den ein System unter der Einwirkung eines gegebenen Kräftepotentials V ausführt, kann das thermodynamische Potential Ψ des Systems nur abnehmen.

31. Ein spezieller, aber der am häufigsten vorkommende Fall ist der, daß die Kräfte, gegen die die Arbeit geleistet wird, nur in einem Drucke p bestehen, der in allen Teilen des Systems derselbe ist, und daß die Arbeit nur in der Vergrößerung des Volumens des Systems gegen diesen Druck besteht. Dann ist

$$W = p(v_2 - v_1)$$

und unsere Gleichung wird

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) + p(v_2 - v_1) \leqq 0 \quad .$$

Setzen wir hier die Größe

$$U - TS + pv = \Phi \quad ,$$

so ergibt sich

$$\Phi_2 - \Phi_1 \leqq 0 \quad .$$

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. **2**. 972. 1882. — [2] S. auch G. NEWTON LEWIS, Proc. Am. Acad. of Arts and Science **35**. 1. 1899. — [3] P. DUHEM, Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.

Digitized by Google

Diese Größe Φ wird speziell das thermodynamische Potential (ohne weiteren Zusatz) genannt. Es ist diejenige Größe, die bei allen isothermen Prozessen, bei denen auf das System ein überall gleicher Druck wirkt, die wesentliche Rolle spielt. Dabei kann die innere Zusammensetzung des Systems noch von einer beliebigen Zahl variabler Größen (außer Druck und Temperatur) abhängig sein. Wir haben also folgenden Satz:

Bei jedem isothermen Prozeß kann das thermodynamische Potential eines Systems, welches unter einem überall gleichen und konstantem Drucke steht, nur abnehmen, niemals zunehmen.[1]

32. Die beiden Funktionen $\mathfrak{F}$ und Φ sind hauptsächlich dann anwendbar, wenn die äußeren Kräfte, die auf das System wirken, nur in einem konstanten Drucke bestehen. Im allgemeineren Falle, wenn etwa elektrische, kapillare oder elastische Kräfte vorhanden sind, lassen sich ähnliche Funktionen aufstellen. Wir nehmen an, daß das System abhängt, außer von der Temperatur T noch von n allgemeinen Variablen $p_1 p_2 \ldots p_n$. In der Richtung dieser Variablen möge das System die allgemeinen (LAGRANGEschen) Kräfte $P_1 P_2 \ldots P_n$ ausüben, wo die $P_1 P_2 \ldots$ als Funktionen von $T, p_1, p_2, \ldots p_n$ anzusehen sind. Dann ist die Arbeit des Systems bei einer Verschiebung

$$\delta W = P_1 dp_1 + P_2 dp_2 \ldots P_n dp_n \quad .$$

Es ist ferner

$$\delta Q \leqq T dS$$

und die Gleichung

$$\delta Q = dU + \delta W$$

geht über in

$$dU - TdS + P_1 dp_1 \ldots P_n dp_n \leqq 0 \quad .$$

Diese Gleichung kann man in verschiedenen Formen bringen:

1. Wir schreiben sie in der Form

$$dU \leqq TdS - P_1 dp_1 - P_2 dp_2 \ldots P_n dp_n \quad .$$

Darin sind zunächst U und S aufzufassen als Funktionen von $T, p_1 \ldots p_n$. Wir können aber auch statt T jetzt S als die eine unabhängige Variable ansehen, so daß U und T als Funktionen von S und $p_1 \ldots p_n$ anzusehen sind. Im Falle des umkehrbaren Prozesses ist dann

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad , \qquad P_1 = -\frac{\partial U}{\partial p_1} \ldots P_n = -\frac{\partial U}{\partial p_n} \quad .$$

2. Wenn wir, wie zunächst angenommen, T und $p_1 \ldots p_n$ als die unabhängigen Variablen ansehen, so können wir statt TdS einsetzen $d(ST) - SdT$ und unsere Gleichung wird

$$dU - d(ST) + SdT + P_1 dp_1 \ldots + P_n dp_n \leqq 0 \quad .$$

Setzen wir $U - ST = \mathfrak{F}$, so wird

$$d\mathfrak{F} \leqq -SdT - P_1 dp \ldots - P_n dp_n \quad .$$

Also im Falle des Gleichgewichts

$$S = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} \quad , \qquad P_1 = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_1} \ldots P_n = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_n} \quad .$$

---

[1] GIBBS (Thermodynamische Studien, p. 104, deutsche Ausgabe) hat außer den Funktionen F und Φ, die er als ψ und ζ bezeichnet, noch die Funktion

$$\chi = U + pv$$

mit ähnlichen Eigenschaften eingeführt, die bei isobaren Prozessen eine Rolle spielt.

Digitized by Google

3. Man kann aber auch statt $P_1 \ldots P_n$ als Funktion von $T, p_1 \ldots p_n$ anzusehen, umgekehrt $p_1 \ldots p_n$ als Funktionen von $P_1 \ldots P_n$ und T ansehen. Dann setzen wir statt $P_1\, dp_1$ ein $d(P_1 p_1) - p_1\, dP_1$ und erhalten

$$dU - d(ST) + S\,dT + d(P_1 p_1 + P_2 p_2 \ldots P_n p_n) - p_1\, dP_1 - p_2\, dP_2 \ldots p_n\, dP_n \leqq 0,$$

also wenn wir

$$U - ST + P_1 p_1 + P_2 p_2 \ldots + P_n p_n = \Phi$$

setzen

$$d\Phi \leqq -S\,dT + p_1\, dP_1 + p_2\, dP_2 + \ldots p_n\, dP_n$$

und daraus im Falle des Gleichgewichts

$$S = -\frac{d\Phi}{dT} \quad , \quad p_1 = \frac{d\Phi}{dP_1} \ldots p_n = \frac{d\Phi}{dP_n} \quad .$$

33. Diese verschiedenen Formen des zweiten Hauptsatzes geben nun charakteristische Merkmale für das Gleichgewicht und die Bewegung von Systemen.

Da nämlich bei jedem abgeschlossenen System, für welches $U =$ const. ist, die einzig möglichen Prozesse darin bestehen, daß S wächst oder konstant bleibt, so ist jede mögliche Veränderung eines solchen Systems dadurch bestimmt, daß

$$\delta S \geqq 0$$

ist, worin das Variationszeichen δ sich auf jede mögliche Veränderung der unabhängigen Variablen oder auf jede virtuelle Veränderung der überhaupt eingeführten Variablen bezieht. Eine Veränderung, für welche

$$\delta S < 0$$

würde, ist also unmöglich.

Eine Veränderung, für welche

$$\delta S > 0$$

ist, ist vollständig möglich, aber sie ist nicht umkehrbar, d. h. das System muß dann in einer Richtung weiter sich verändern, es kann nicht in Ruhe bleiben.

Endlich sind Veränderungen, für welche

$$\delta S = 0$$

ist, möglich und umkehrbar, d. h. das System kann sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung solche Veränderungen durchmachen, also hat es gar keine Veranlassung, da äußere Umstände nicht einwirken, diese Veränderungen auszuführen. Daraus folgt, daß ein abgeschlossenes System, bei welchem für alle möglichen (virtuellen) Veränderungen

$$\delta S = 0$$

ist, im vollständigen Gleichgewicht ist. Ob dieses Gleichgewicht stabil, labil oder indifferent ist, hängt von den zweiten Variationen ab, es tritt nämlich der erste, zweite oder dritte Fall ein, je nachdem

$$\delta^2 S < 0 \quad , \quad \delta^2 S > 0 \quad , \quad \delta^2 S = 0$$

ist.

34. Ganz in derselben Weise kann man auch bei Systemen, die nicht von äußeren Einflüssen abgeschlossen sind, sondern bei denen Wärmezufuhr und Arbeitsleistung stattfindet, bei denen aber die Temperatur unveränderlich bleibt, die also isotherme Veränderungen erleiden können, aus den möglichen Veränderungen des thermodynamischen Potentials oder der freien Energie auf die Richtung der eintretenden Prozesse, bezw. auf das Eintreten des Gleichgewichts schließen. Man hat nämlich

Digitized by Google

1. **Isotherme Prozesse, bei denen das Volumen des Systems ge-ben ist und unverändert bleibt:**

a) Prozesse, bei denen die freie Energie zunehmen würde, bei denen also

$$\delta \mathfrak{F} > 0$$

äre, sind unmöglich.

b) Prozesse, bei denen die freie Energie abnehmen würde, also

$$\delta \mathfrak{F} < 0$$

äre, sind möglich, aber nicht umkehrbar.

c) Gleichgewicht tritt dann ein, wenn die freie Energie sich bei allen mög-chen Änderungen der Variablen nicht ändert:

$$\delta \mathfrak{F} = 0 \quad .$$

2. **Isotherme Prozesse, bei denen der Druck des Systems ge-eben und überall gleich und konstant ist:**

a) Prozesse, bei denen das thermodynamische Potential zunehmen würde, ei denen also

$$\delta \Phi > 0 \quad ,$$

ind unmöglich.

b) Prozesse, bei denen das thermodynamische Potential abnimmt, bei denen also

$$\delta \Phi < 0$$

ist, sind möglich, aber nicht umkehrbar.

c) Gleichgewicht eines solchen Systems findet dann statt, wenn das thermodynamische Potential bei allen virtuellen Veränderungen der Variablen sich nicht ändert, wenn also

$$\delta \Phi = 0$$

ist. In jedem Falle entspricht also dem Gleichgewicht eines Systems ein Maximum- oder Minimumwert der Entropie S, oder der freien Energie $\mathfrak{F}$, oder des thermodynamischen Potentials Φ.

Jede der drei Größen kann verschiedene Maxima und Minima haben, diese entsprechen verschiedenen Gleichgewichtszuständen. Das größte bezw. kleinste dieser Maxima oder Minima entspricht dem stabilsten Gewichtszustand, die anderen mehr oder minder unstabilen.

Wenn von einem bestimmten Zustand des Systems es eine Reihe von Veränderungen gibt, für welche $\delta \Phi > 0$, andere, für welche $\delta \Phi = 0$, wieder andere, für welche $\delta \Phi < 0$ ist, so macht das System, unter geeigneten Umständen, z. B. einem äußeren Anstoß (Auslösung), diejenigen Prozesse durch, welche zur Abnahme von Φ führen. Dasselbe gilt, wenn nicht Φ, sondern S oder $\mathfrak{F}$ in Frage kommen. Das System ist dann also nur für gewisse Veränderungen im Gleichgewicht, nicht im absoluten Gleichgewicht.[1]

F. Methoden der Anwendung der thermodynamischen Gleichungen.

1. Methode von Clausius.

35. Aus den beiden Hauptsätzen ergeben sich, wenn man sie bloß auf umkehrbare Prozesse anwendet, zwei Gleichungen, aus denen man durch Elimination der Energie und Entropie zwei andere bilden kann, die sich für sehr viele Anwendungen recht bequem erweisen. Aus den beiden so erhaltenen Gleichungen

---

[1] S. auch A. v. Oettingen, Mém. de St. Petersburg (7) **32.** 1. 1885. P. Duhem, Mém. école normale **8.** 1891; Journ. de Math. (4) **8.** 269. 1892; **9.** 293. 1893; **10.** 207. 1894. G. Morera, Rend. Linc. **7.** 54. 1891.

Digitized by Google

läßt sich dann eine dritte kombinieren, welche gleichzeitig auf dem ersten und zweiten Hauptsatze beruht, und welche die wichtigste Beziehung zwischen den auftretenden Eigenschaften des Systems bildet.

Diese Umformung der Gleichungen ist von CLAUSIUS[1] nur für den Fall durchgeführt worden, daß der Zustand des Systems bloß von zwei unabhängigen Variablen abhängt. Der hauptsächlich wichtige Fall ist eben der, daß die äußere Arbeit gegen einen überall konstanten gleichmäßigen Druck p geleistet wird, der auf dem System lastet und dem ein ebenso großer Druck des Systems das Gleichgewicht hält.

In diesem Falle führen wir als unabhängige Variable, von denen der Zustand des Systems (also sein Volumen v, seine innere Energie U, seine Entropie S, ferner der Druck p und die Temperatur T) abhängen, zwei noch unbestimmte Größen x und y ein.[2] Die Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze darstellen:

$$\delta Q = dU + p\,dv \quad , \tag{1}$$

$$\delta Q = T\,dS \quad , \tag{2}$$

werden dann, ausführlich geschrieben, folgende. Es seien M und N zwei (unbekannte) Funktionen von x und y, die so gewählt seien, daß sich bei einer Änderung von x um dx (bei konstantem y) die zugeführte Wärmemenge schreiben läßt,

$$\delta Q_y = M\,dx \quad .$$

Ebenso sei

$$\delta Q_x = N\,dy \quad ,$$

wo der angehängte Index immer angeben soll, welche Größe konstant erhalten werden soll. Dann ist allgemein $\delta Q = M\,dx + N\,dy$ und aus den Gleichungen (1) und (2) wird

$$M\,dx + N\,dy = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + p\left(\frac{\partial v}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial y}dy\right) \quad ,$$

$$M\,dx + N\,dy = T\frac{\partial S}{\partial x}dx + T\frac{\partial S}{\partial y}dy \quad .$$

Da die Änderungen dx und dy unabhängig voneinander sein sollen, so folgen die Doppelgleichungen

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x} \quad , \tag{3}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p\frac{\partial v}{\partial y} = T\frac{\partial S}{\partial y} \quad . \tag{4}$$

Aus diesen ergeben sich durch passende Differentiationen

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} \quad , \tag{5}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial y} = \frac{1}{T}\left(M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x}\right) \quad . \tag{6}$$

Aus diesen beiden ergibt sich durch Gleichung die oben erwähnte dritte wichtigste Gleichung

$$M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x} = T\left(\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right) \quad . \tag{7}$$

[1] R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie **1**. 114. — [2] Über die Einführung einiger besonderen Variablen s. R. DE SAUSSURE, Arch. de Genève **31**. 421. 1894.

Digitized by Google

Indem man in diesen Gleichungen x und y passend, je nach den Umständen des Problems wählt, erhält man Beziehungen zwischen denjenigen Größen, welche sich auf die thermischen Eigenschaften (M, N, T) und denjenigen, welche sich auf die mechanischen Eigenschaften des Systems (p, v) beziehen. Wird insbesondere als die eine Variable, etwa y, die absolute Temperatur des Systems genommen, also

$$T = y$$

gesetzt, so hat N die Bedeutung der spezifischen Wärme des Systems bei konstantem x. Denn es ist

$$N = \frac{\delta Q_x}{d T} \quad .$$

2. Methode von KIRCHHOFF.

36. Eine andere Form der Anwendung der thermodynamischen Gleichungen hat KIRCHHOFF[1] benutzt. Da die Energie eines Systems (und ebenso die Entropie) nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängt und gar nicht von der Art und Weise, wie das System in diesen Zustand gelangt ist, so kann man Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften des Systems auch dadurch finden, daß man dasselbe einmal auf dem einen, dann auf einem zweiten Wege aus demselben Anfangszustand in denselben Endzustand übergehen läßt und beide Male die Energiezunahme berechnet, die das System bei diesen Überführungen erfahren hat. Aus der Gleichsetzung dieser Energiezunahmen ergeben sich dann die gesuchten Beziehungen. Es ist also bei der Anwendung dieser Methode zunächst nötig, bestimmte Ausdrücke für die Energie eines Systems als Funktion der unabhängigen Variablen zu gewinnen. Dies hat KIRCHHOFF unter der Annahme, daß der Zustand des Systems von zwei Variablen abhängt, in folgender Weise erreicht.

Aus den oben angeführten Doppelgleichungen (5) und (6)

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x} \quad ,$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p \frac{\partial v}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y}$$

folgt, daß

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{M}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N}{T}\right)$$

oder, wenn man für M und N die Werte aus den ersten Gleichungen einträgt und zugleich die Temperatur T als die eine unabhängige Variable y annimmt,

$$\frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right) \quad ,$$

welche nichts anderes als die obige Gleichung (7) ist. Da nun

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial T} - \frac{p}{T^2} \quad ,$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial x}$$

ist, so folgt

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial T}\right] \quad .$$

[1] G. KIRCHHOFF, Ges. Abh., p. 454.

Digitized by Google

Integrieren wir diese Gleichung von irgend einem Anfangswerte von x, nämlich $x = x_0$, bis zu einem unbestimmten Werte von x, so tritt eine von x unabhängige Größe auf, die also nur Funktion der Temperatur ist, und die wir mit $\psi(T)$ bezeichnen wollen, und es ist

$$U = \psi(T) + T^2 \int_{x_0}^{x} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right) \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T} \right) \frac{\partial v}{\partial T} \right] dx \quad .$$

Unter dem Integral ist T konstant. Es ist $\psi(T)$ gleich dem Werte der Energie für $x = x_0$, also $= U_{x_0}$.

Nun ist aber stets, wie aus der Gleichung (4) hervorgeht

$$\frac{\partial U}{\partial T} = N - p \frac{\partial v}{\partial T}$$

und es ist $N = C_x$, wo C_x die spezifische Wärme des Systems bei konstantem x ist. Speziell für $x = x_0$ möge die spezifische Wärme mit C_0, Druck und Volumen des Systems mit p_0 und v_0 bezeichnet werden (die noch Funktionen der Temperatur sind). Dann ist

$$\frac{\partial U_0}{\partial T} = C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \quad ,$$

also

$$U_0 = \psi(T) = \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT + H \quad ,$$

worin T_0 eine beliebige Temperatur ist und H der Wert der Energie für $T = T_0$ und $x = x_0$ ist.

Damit ist der Wert der Energie bis auf eine Konstante bestimmt, nämlich

$$U = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT + T^2 \int_{x_0}^{x} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right) \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{d}{dx} \left(\frac{p}{T} \right) \frac{\partial v}{\partial T} \right] dx \quad .$$

37. Von diesen allgemeinen Gleichungen macht KIRCHHOFF die Anwendungen, daß er aus ihnen die Energie von Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen berechnet.

I. Ideales Gas. Es sei die Gewichtseinheit eines idealen Gases gegeben, für welches die Gleichung gilt

$$p v = R T \quad .$$

Setzen wir $x = v$, so ist

$$U = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dT} \left(\frac{R}{v} \right) dv = U_0 \quad .$$

Die Energie der Gewichtseinheit eines Gases hängt also gar nicht vom Volumen ab, welches das Gas einnimmt, sondern nur von der Temperatur. Es ist also

$$U = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT \quad .$$

Digitized by Google

Nun ist $\partial v_0 / \partial T = 0$. Setzen wir die spezifische Wärme des idealen Gases bei konstantem Volumen $= \gamma$ und nehmen sie als unabhängig von der Temperatur an, bezeichnen wir ferner die auftretende Konstante mit K, so wird

$$U = K + \gamma T \quad .$$

II. Tropfbar flüssiger Körper. Es sei die Gewichtseinheit eines flüssigen Körpers gegeben, die unter so hohem, übrigens variablem Drucke stehe, daß über ihr kein Dampf sei. Wir nehmen den Druck p als unabhängige Variable x. Es muß also p stets $\geqq P$ sein, wo P der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit bei der vorhandenen Temperatur ist. Es ist dann C_0 gleich der spezifischen Wärme der Flüssigkeit bei dem konstanten Drucke p_0. Da diese sich mit dem Drucke sehr wenig ändert, so können wir $C_0 = C_p$ setzen. Es ist dann

$$U_0 = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT = \int_{T_0}^{T} C_p \, dT - p_0 (v_{oT} - v_{oo}) + H \quad .$$

v_{oT} ist das Volumen der Flüssigkeit beim Druck p_0 und der Temperatur T,
v_{oo} " " " " " " " " " " " T_0.

Ferner wird

$$U = H + \int_{T_0}^{T} C_p \, dT - p_0 (v_{oT} - v_{oo}) - \int_{p_0}^{p} \left(p \frac{\partial v}{\partial p} + T \frac{dv}{dT} \right) dp \quad .$$

Da $1/v \, (dv/dp)$ gleich dem negativen Kompressibilitäskoeffizient der Flüssigkeit ist und dieser sehr klein und von p sehr wenig abhängig ist, da auch $1/v \, (dv/dT)$ gleich dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dieser ebenfalls klein ist, so verschwindet die Bedeutung aller Glieder gegen die ersten beiden und es wird

$$U = H + \int_{T_0}^{T} C_p \, dT \quad .$$

Die Konstante H setzen wir gleich Null, indem wir die Energie, von der ja nur die Differenzen beobachtbar sind, für die Flüssigkeit bei der Temperatur T_0 gleich Null setzen. Dann bleibt

$$U_w = \int^{T} C_p \, dT \quad .$$

III. Verdampfende Flüssigkeit. Es sei wieder die Gewichtseinheit (1 g) Substanz gegeben, von der aber m Gramm in Form von gesättigtem Dampf mit dem Drucke P, der Rest von $1 - m$ Gramm flüssig sei. Der äußere Druck sei stets gleich P. Dann ist für diesen Zustand, wenn wir $x = m$ setzen:

$$U_d = U_0 + T^2 \int_{m_0}^{m} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{P}{T} \right) \frac{dv}{dm} - \frac{d}{dm} \left(\frac{P}{T} \right) \frac{dv}{dT} \right] dm \quad .$$

Nun ist P nur eine Funktion von T, ferner ist

$$v = ms + (1 - m) \sigma \quad ,$$

wenn s das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes und σ das spezifische

Digitized by Google

Volumen der tropfbaren Flüssigkeit bedeutet. (Beide sind Funktionen von T.) Daraus folgt

$$U_d = U_0 + T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right)[m]_{m_0}^{m} \quad .$$

Nehmen wir für m_0 den Wert Null, so ist U_0 das früher bestimmte U_w und es wird

$$U_d = \int_{T_0}^{T} C_p\, dT + T^2 m(s-\sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right) \quad .$$

IV. **Dampf im überhitzten Zustand.** Es sei die ganze Menge der Substanz verdampft und der Dampf sei durch Vergrößerung seines Volumens überhitzt. Es sei f die Spannung des überhitzten Dampfes. f ist eine Funktion von T und x. Wir nehmen für x das Volumen des Systems und erhalten

$$U_h = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v}\left[\frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{f}{T}\right)\frac{dv}{dT}\right] dv \quad .$$

Da $dv/dT = 0$ ist bei dieser Wahl der unabhängigen Variablen, so wird

$$U_h = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv \quad .$$

Wir nehmen als v_0 ein so großes Volumen v an, daß der Dampf dann dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz gehorcht. Dann wird

$$U_0 = K + \gamma T$$

und

$$U_h = K + \gamma T - T^2 \int_{v}^{\nu} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv \quad .$$

Der Wert der Konstante K ist aber kein willkürlicher mehr, da wir bei der Energie der tropfbaren Flüssigkeit die Ausgangskonstante gleich Null gesetzt haben. Wir erhalten den Wert von K, wenn wir sowohl U_h wie das vorhergehende U_d für den Fall berechnen, daß die ganze Substanz gerade noch gesättigten Dampf bildet, wenn wir also in U_h als untere Grenze $v = s$ nehmen und in U_d setzen $m = 1$. Dann ergibt sich

$$K + \gamma T - T^2 \int_{s}^{\nu} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv = \int^{T} C_p\, dT + T^2(s-\sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right) \quad ,$$

also

$$K = \int^{T} C_p\, dT - \gamma T + T^2 \int_{s}^{\nu} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv + T^2(s-\sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right) \quad .$$

Es wird demnach

$$U_h = \int^{T} C_v\, dT - T^2 \int_{v}^{s} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv + T^2(s-\sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right) \quad .$$

Digitized by Google

Diese Formeln hat KIRCHHOFF angewendet, um die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten, ferner die Auflösung von Salzen und die Mischung verschiedener Flüssigkeiten theoretisch zu behandeln.

38. In ganz derselben Weise, wie so von KIRCHHOFF die Energie eines Systems in verschiedenen Aggregatzuständen dargestellt wurde, läßt sich auch die Entropie desselben explizite entwickeln.[1]

Wir gehen wieder aus von den Gleichungen (5) und (6) (oben p. 592)

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x} \quad ,$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p \frac{\partial v}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y} \quad ,$$

aus denen sich ergibt

$$\frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \quad .$$

Nehmen wir wieder T und x als unabhängige Variable, so wird

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial T} \quad ,$$

also

$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial T} \right) dx \quad .$$

S_0 ist der Wert von S für $x = x_0$. Da nun allgemein $N = C_x$ und

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_x}{T}$$

ist, so ist auch

$$\frac{\partial S_0}{\partial T} = \frac{C_{x_0}}{T} \quad ,$$

also

$$S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{C_{x_0}}{T} dT + E \quad ,$$

worin T_0 ein beliebiger Wert der Temperatur und E eine Konstante ist; also ist

$$S = E + \int_{T_0}^{T} \frac{C_{x_0}}{T} dT + \int_{x_0}^{x} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial T} \right) dx \quad .$$

Wir wenden diese Gleichung auf dieselben Fälle an, wie vorher die Gleichung für U.

I. Ideale Gase. Ist

$$p v = R T$$

und nehmen wir das Volumen v als unabhängige Variable x, so ist $C_x = \gamma$, gleich der spezifischen Wärme des Gases bei konstantem Volumen, die wir als von der Temperatur unabhängig ansehen. Es wird dann

$$S_0 = E + \gamma \log T$$

[1] s. R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie 1. 204.

Digitized by Google

und

$$S_g = D + \gamma \log T + R \log v \quad ,$$

worin D den Wert der Entropie der Gewichtseinheit des Gases beim Volumen v_0 und bei der Temperatur T_0 bedeutet.

II. Tropfbare Flüssigkeit. Nehmen wir p und T als unabhängige Variable, setzen also $C_w = C_p$ gleich der spezifischen Wärme des Wassers, so wird

$$S_w = S_0 - \int_{p_0}^{p} \frac{dv}{dT} dp \quad .$$

Vernachlässigen wir hier auch dv/dT, so wird $S_w = S_0$ und

$$S_w = E + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT \quad .$$

Die Konstante E wollen wir auch hier gleich Null setzen, also die Entropie von demjenigen Werte aus rechnen, den sie für die Flüssigkeit bei der beliebigen Temperatur T_0 hat. Es ist also

$$S_w = \int^{T} \frac{C_p}{T} dT \quad .$$

III. Verdampfende Flüssigkeit. Führen wir auch hier, wie oben, die Menge m des gesättigten Dampfes als unabhängige Variable ein, so wird

$$S_d = S_0 + \int_{m_0}^{m} \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial m} dm = S_0 + \frac{dP}{dT} [v]_{m_0}^{m} \quad .$$

Für m_0 nehmen wir den Wert Null an, dann wird

$$S_d = \int^{T} \frac{C_p}{T} dT + \frac{dP}{dT} m (s - \sigma) \quad .$$

IV. Überhitzter Dampf. Es sei f der Druck des Dampfes und v wieder die unabhängige Variable, dann ist

$$S_h = S_0 + \int_{v_0}^{v} \frac{\partial f}{\partial T} dv \quad .$$

Als Volumen v_0 nehmen wir wieder ein so großes v an, daß der Dampf dann dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz folgt. Dann ist

$$S_h = D + \gamma \log T + R \log v - \int_{v}^{\mathsf{v}} \frac{\partial f}{\partial T} dv \quad .$$

Die Konstante D bestimmt sich dann dadurch, daß S_h für $v = s$ gleich S_d für $m = 1$ sein muß, also

$$D + \gamma \log T + R \log v - \int_{s}^{\mathsf{v}} \frac{\partial f}{\partial T} dv = \int^{T} \frac{C_p}{T} dT + \frac{dP}{dT} (s - \sigma) \quad .$$

Digitized by Google

Mit diesen Formeln könnte man ebensolche Betrachtungen anstellen, wie sie KIRCHHOFF mit den entsprechenden Formeln für die Energie angestellt hat.

39. Nachdem so der Wert der Energie und der Entropie für die verschiedenen Aggregatzustände eines von zwei Variablen abhängigen Körpers dargestellt ist, hat es keine Schwierigkeit, explizite Ausdrücke auch für die freie Energie und für das thermodynamische Potential hinzuschreiben. Es sollen jedoch die Werte dieser Funktionen nur für den idealen Gaszustand hingestellt werden.

Die freie Energie eines Grammes eines Gases vom Volumen v und der Temperatur T ist

$$\mathfrak{F} = U - TS = K + \gamma T - DT - \gamma T \log T - RT \log v \quad .$$

Sie ist also infolge des Gliedes $K - DT$ mit zwei beliebigen Konstanten, nur bestimmbar bis auf eine lineare Temperaturfunktion.

Das thermodynamische Potential eines Grammes eines idealen Gases vom Drucke p und der Temperatur T ist

$$\Phi = U - TS + pv = K - DT + (\gamma + R)T - \gamma T \log T - RT \log v \quad .$$

Um Φ nur als Funktion von p und T zu schreiben, setzen wir

$$\log v = \log R + \log T - \log p$$

und erhalten, indem wir die neue Konstante mit D vereinigen und bedenken, daß $\gamma + R = \gamma_p$, der spezifischen Wärme bei konstantem Druck ist

$$\Phi = K - DT + \gamma_p T - \gamma_p T \log T + RT \log p \quad .$$

Auch Φ ist nur bis auf eine lineare Temperaturfunktion bestimmt.

3. Methode von GIBBS.[1]

40. Die Methode von GIBBS geht von vornherein darauf hinaus, diejenigen Systeme zu behandeln, bei denen nicht bloß eine Änderung von Temperatur, Volumen und Aggregatzustand, sondern bei denen auch eine Änderung in der Menge der vorhandenen homogenen Substanzen (durch chemische Verbindung) eintritt. Offenbar sind die Fälle, bei denen eine Änderung des Aggregatzustands eintritt, in gewissen Fällen nicht prinzipiell verschieden von denen, bei welchem eine Änderung der chemischen Zusammensetzung stattfindet. Betrachten wir einmal ein System, welche aus M Gramm flüssigen Wassers und m Gramm Wasserdampf besteht, so ist eine Änderung des Aggregatzustands dadurch charakterisiert, daß dm Gramm Wasser in den dampfförmigen Zustand übergehen. Die Menge M nimmt also dabei ab um dm, die Menge m zu um dm. Wenn wir ebenso ein System haben, welches aus M Gramm kohlensaurem Kalke, $CaCO_3$, m_1 Gramm Kohlensäure, CO_2 und m_2 Gramm Calciumoxyd, CaO, besteht, so ist eine Änderung der Zusammensetzung dadurch charakterisiert, daß sich dm Gramm $CaCO_3$ zerlegen in dm_1 Gramm CO_2 und dm_2 Gramm CaO. In beiden Fällen ändert sich die Menge der einzelnen homogenen Körper des Systems. Im ersten Falle sind die homogenen Körper flüssiges Wasser und Wasserdampf, im zweiten Falle $CaCO_3$, CO_2, CaO. Jeder dieser homogenen Körper hat eine ganz bestimmte Zusammensetzung, seine Eigenschaften hängen nur ab von Druck und Temperatur und daher hängen die Eigenschaften des ganzen Systems von Druck, Temperatur und den Massen der einzelnen Bestandteile ab.

Indes ist das nicht der allgemeinste Fall, der vorkommt. Gewisse Körper, wie Gasgemische und Gemische von Flüssigkeiten, sowie auch Lösungen fester

[1] J. W. GIBBS, l. c. Siehe E. RIECKE, WIED. Ann. **42.** 483. 1891; **53.** 379. 1894; Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 268. 411. 1890.

Digitized by Google

Körper in Flüssigkeiten, sind zwar homogene Körper, aber bei gleichem Drucke und Temperatur hängen ihre Eigenschaften noch ab von dem Verhältnis der Mengen der Bestandteile, die in ihnen enthalten sind, oder wie man es nennt, von der Konzentration der einzelnen Bestandteile in der Mischung und Lösung. (Der Begriff der Konzentration wird p. 669 genau definiert werden.) Es sind die Konzentrationen der einzelnen Stoffe neue Variable, von denen der Zustand des Systems, also auch seine Energie und Entropie noch abhängen.

Sind in einem Körpersystem eine Reihe von chemischen Einzelsubstanzen vorhanden (z. B. Ca, CO_2, O), die in verschiedenfacher Weise in Verbindungen eingetreten sind (z. B. als $CaCO_3$, CaO) und dadurch eine Reihe von **homogenen** Körpern des Systems bilden, so bezeichnet GIBBS jeden solchen homogenen Körper als **Phase** des Systems. Wenn nun zugleich mit der Temperatur und Volumenänderung eine Änderung in den Mengen der Bestandteile der einzelnen Phasen eintritt, so läßt sich die gesamte Änderung der Energie in folgender Weise ausdrücken. Es seien dm_1', dm_2', dm_3' ... die Änderungen der Massen der einzelnen chemischen Bestandteile in der ersten Phase des Systems, es seien ebenso dm_1'', dm_2'', dm_3'' ... diejenigen in der zweiten Phase des Systems und es seien Π_1', Π_2', Π_3' ... Π_1'', Π_2'', Π_3'' ... vorläufig unbestimmte Größen, die so gewählt seien, daß $\Pi_1 dm_1'$ die Änderung der Energie darstellt, wenn nur in der ersten Phase die Masse des ersten Elements sich um dm_1' ändert. Dann ist im Gleichgewicht des Systems, wenn auch S um dS, V um dV sich ändern

$$dU = TdS - pdV + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots \quad ,$$

wobei jede Summe sich auf die in je einer Phase enthaltenen Bestandteile bezieht.

Es ist also auch

$$d(U - ST + pV) = -SdT + Vdp + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

Da $U - TS + pV = \Phi$ das thermodynamische Potential ist, so ist

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

Wenn außer den Massen der einzelnen Phasen sich im System nichts ändert, wenn also insbesondere Temperatur und Druck konstant bleiben, so ist

$$d\Phi = \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

und im Falle des Gleichgewichts muß also

$$\sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \sum \Pi_i''' dm_i''' \ldots = 0$$

sein. Die einzelnen Größen dm_i sind aber nicht unabhängig voneinander. Da nämlich die gesamte Veränderung jedes einzelnen Stoffes in dem ganzen System gleich Null sein muß, so hat man noch die Gleichungen

$$dm_1' + dm_1'' + dm_1''' \ldots = 0 \quad \text{oder} \quad \sum dm_1^k = 0 \quad ,$$

$$dm_2' + dm_2'' + dm_2''' \ldots = 0 \quad \text{oder} \quad \sum dm_2^k = 0 \quad \text{u. s. w.}$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\Pi_1' = \Pi_1'' = \Pi_1''' \ldots = \Pi_1 \quad ,$$

$$\Pi_2' = \Pi_2'' = \Pi_2''' \ldots = \Pi_2 \quad \text{u. s. w.}$$

Die Größen Π_1, Π_2 ... u. s. w., die unseren früheren Größen P_1 P_2 analog sind (p. 589), bezeichnet GIBBS als die **thermischen Potentiale** der einzelnen Stoffe des Systems, HELM[1] bezeichnet sie als die **Intensitäten** der Stoffe.[2]

---

[1] G. HELM, Mathematische Chemie. Leipzig 1895. — [2] S. auch N. OUMOFF, Beibl. 18. 1035. 1894. E. BELTRAMI, Rend. Acc. dei Linc. (5) 4. 1. Sem. 473. 1895.

Digitized by Google

Es ergibt sich daher, daß die Potentiale jedes Stoffes im Gleichgewicht in allen Phasen gleich sein müssen. Aus dieser Bedingung ist in jedem Falle der Gleichgewichtszustand zu ermitteln.[1]

G. Darstellung der Haupteigenschaften eines homogenen Körpers durch das thermodynamische Potential bezw. die freie Energie.

41. Während in der ursprünglichen Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie die beiden Funktionen, die Energie U und die Entropie S, auftreten und einzeln behandelt werden, obwohl sie durch eine Differentialgleichung verbunden war, gelingt es durch die oben eingeführten charakteristischen Funktionen von GIBBS alle in Betracht kommenden Größen, sowie auch die Energie und Entropie für einen homogenen Körper selbst durch eine Funktion allein darzustellen. Dies ist zuerst von MASSIEU[2] gezeigt worden, der auch zuerst den Namen charakteristische Funktionen eingeführt hat. Er betrachtete die beiden Funktionen

$$H = TS - U \quad ,$$

wenn man die Temperatur und das Volumen als unabhängige Variable nimmt, und

$$H' = TS - U + pv \quad ,$$

wenn man Temperatur und Druck als unabhängige Variable nimmt. Man sieht sofort, daß

$$H = -\mathfrak{F} \quad , \qquad H' = -\Phi \quad .$$

sind, wo $\mathfrak{F}$ die freie Energie von HELMHOLTZ, Φ das thermodynamische Potential von DUHEM ist. Wie man durch diese Funktionen die einzelnen Eigenschaften der Körper darstellen kann, soll an einigen Hauptbeispielen gezeigt werden.

42. Es sei

$$\Phi = U - TS + pv \tag{1}$$

das thermodynamische Potential der Masseneinheit eines homogenen Körpers. Aus den Gleichungen der beiden Hauptsätze

$$\delta Q = dU + p\,dv \quad , \qquad \delta Q = T\,dS$$

folgt, wenn man T und p als unabhängige Variable nimmt,

$$T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T} \quad , \tag{2}$$

$$T\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p} \quad . \tag{3}$$

Andererseits folgt durch Differentiation von 1,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S + p\frac{\partial v}{\partial T} \quad ,$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T\frac{\partial S}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p} + v \quad ,$$

[1] Eine kinetische Darstellung dieses Resultats gibt J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. **30.** 137. 1891. Er findet, daß die Gleichheit des Potentials für zwei Phasen kinetisch die Bedeutung hat, daß im Gleichgewicht ebensoviele Teilchen aus der ersten in die zweite Phase übergehen, wie umgekehrt. Eine einfache Herleitung des Satzes von der Gleichheit der Potentiale für zwei Stoffe gibt E. RIECKE, WIED. Ann. **53.** 379. 1894. — [2] F. MASSIEU, C. R. **69.** 858. 1057. 1869; Mém. des sav. étrang. **22.** 1876; Journ. de Phys. **6.** 216. 1877.

Digitized by Google

woraus durch Eintragen von 2 und 3 sich ergibt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S \quad, \tag{4}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = v \quad. \tag{5}$$

Also die Entropie und das Volumen des Körpers sind durch das thermodynamische Potential ausgedrückt.

Trägt man (4) und (5) in (1) ein, so ergibt sich

$$U = \Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T} - p\frac{\partial \Phi}{\partial p} \quad. \tag{6}$$

Also auch die innere Energie ist durch das thermodynamische Potential ausgedrückt.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Körpers bei konstantem Drucke ist

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p\,\partial T}}{\dfrac{\partial \Phi}{\partial p}} \quad. \tag{7}$$

Der Kompressibilitätskoeffizient bei konstanter Temperatur ist

$$\varkappa = -\frac{1}{v}\,\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}}{\dfrac{\partial \Phi}{\partial p}} \quad. \tag{8}$$

Die spezifische Wärme des Körpers bei konstantem Drucke C_p ergibt sich aus der Gleichung

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{d T}\right)_{p=\mathrm{const}} = \frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \quad. \tag{9}$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v ergibt sich aus

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{d T}\right)_{v=\mathrm{const}} = \left(\frac{d U + p\,d v}{d T}\right)_{v=\mathrm{const}} = T\left(\frac{d S}{d T}\right)_{v=\mathrm{const}}$$

$$= T\left[\frac{d S}{d T} + \frac{d S}{d p}\left(\frac{d p}{d T}\right)_{v=\mathrm{const}}\right]$$

$$= -T\left[\frac{d^2 \Phi}{d T^2} + \frac{d^2 \Phi}{d p\,d T}\left(\frac{d p}{d T}\right)_{v=\mathrm{const}}\right] \quad.$$

Da $v = d\Phi/dp$ also,

$$\frac{d^2 \Phi}{d p\,d T} + \frac{d^2 \Phi}{d p^2}\left(\frac{d p}{d T}\right)_{v=\mathrm{const}} = 0$$

ist, so wird

$$C_v = -T\,\frac{\dfrac{d^2 \Phi}{d T^2}\,\dfrac{d^2 \Phi}{d p^2} - \left(\dfrac{d^2 \Phi}{d p\,d T}\right)^2}{\dfrac{d^2 \Phi}{d p^2}} \quad.$$

Digitized by Google

43. In derselben Weise ergibt sich eine Ableitung sämtlicher wichtigen Größen aus der freien Energie $\mathfrak{F}$, wenn man Temperatur und Volumen als die unabhängigen Variablen betrachtet. Aus den beiden Hauptsätzen folgt nämlich dann

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} \quad ,$$

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) \quad .$$

Mithin gibt der Ausdruck

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

nach T oder v differenziert

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S = -S \quad , \tag{10}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T\frac{\partial S}{\partial v} = -p \quad . \tag{11}$$

Daraus ergibt sich zunächst

$$U = \mathfrak{F} + TS = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

und es folgen die Koeffizienten α, $\varkappa$, C_p und C_v in leicht zu übersehender Weise. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2} \quad .$$

44. Übrigens ergeben sich dieselben Werte für U und S auch, wenn man annimmt, daß in Φ außer p und T oder in $\mathfrak{F}$ außer v und T noch andere unabhängige Variable vorkommen. HELMHOLTZ[1] hat das für $\mathfrak{F}$ in folgender Weise ausgeführt.

Der Zustand des Systems sei durch T und eine Anzahl passend gewählter Parameter $p_1 p_2 \ldots p_n$ vollständig bestimmt. Diese letzteren Parameter seien so gewählt, daß die gesamte mechanische Arbeit, welche das System bei irgend einer Änderung nach außen abgeben kann, dargestellt werden kann durch

$$\delta W = P_1\,dp_1 + P_2\,dp_2 + \ldots P_n\,dp_n \quad .$$

Darin haben dann P_1, P_2 ... u. s. w. die Bedeutung von Kräften im allgemeinen Sinne, welche das System nach außen ausübt. Man sieht, daß man bei dieser Wahl, im Falle von nur zwei Variablen, wohl das Volumen v, aber nicht den Druck p als unabhängige Variable nehmen darf. Denn die äußere Arbeit bei einer Änderung des Systems drückt sich aus durch $p\,dv$, so daß v gleich einem der p_1 anzunehmen ist.

Es sind dann U und S ebenfalls Funktionen der T und $p_1\, p_2 \ldots p_n$, und die beiden Hauptsätze lauten

$$\partial Q = \frac{\partial U}{\partial T}\,dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i\right)dp_i \quad .$$

$$\partial Q = T\frac{\partial S}{\partial T}\,dT + T\sum_i \frac{\partial S}{\partial p_i}\,dp_i \quad .$$

[1] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. 2. 968. 1882.

Digitized by Google

Aus der Gleichsetzung folgt

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} \quad ,$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i\right) \quad ,$$

also

$$P_i = -\frac{\partial}{\partial p_i}(U - TS) = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} \quad .$$

Also bei allen isothermen Vorgängen ist $\mathfrak{F}$ die potentielle Energie. Aus der Definition

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

folgt weiter

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = -S \quad , \qquad U = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

wie oben im Falle zweier Variablen.

Ferner sieht man, daß wenn alle $p_1\, p_2 \ldots$ konstant erhalten werden und nur T geändert wird, die Größe $\partial U/\partial T$ die spezifische Wärme des Systems bei konstanten p_i darstellt. Bezeichnen wir diese mit Γ, so ist

$$\Gamma = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} - T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2} \quad .$$

Ferner ist

$$\delta W = \sum P_i\, dp_i = -\sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i}\, dp_i$$

und

$$\delta Q = dU + \sum P_i\, dp_i = d\mathfrak{F} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\, dT - T d\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right) - \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i}\, dp_i \quad .$$

Da nun

$$d\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\, dT + \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i}\, dp_i \quad .$$

so sieht man, daß

$$\delta Q = -T d\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right)$$

ist, was auch aus der Gleichung des zweiten Hauptsatzes und dem Werte von S ohne weiteres folgt.

45. Außer der Größe $\mathfrak{F}$, der freien Energie des Systems, führt HELMHOLTZ noch eine zweite Größe $\mathfrak{G}$, die gebundene Energie des Systems ein, so daß die Summe von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$ gleich der Gesamtenergie U ist. Es ist also

$$\mathfrak{G} = U - \mathfrak{F} = -T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = TS \quad .$$

Bildet man die vollständigen Änderungen von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$, so erhält man folgende Ausdrücke

$$d\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\, dT + \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i}\, dp_i = -S\, dT - \delta W \quad ,$$

$$d\mathfrak{G} = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\, dT - T d\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right) = +S\, dT + \delta Q \quad .$$

Digitized by Google

Daraus ersieht man:

1. $\mathfrak{G}$, die gebundene Energie, wächst stets um den Betrag der ganzen zugeleiteten Wärme δQ und wächst ferner bei jeder Temperatursteigerung um den Betrag $S\,d\,T$. der der freien Energie entzogen wird.

2. $\mathfrak{F}$, die freie Energie, nimmt stets ab um den ganzen Betrag der nach außen geleisteten Arbeit δW, und nimmt bei Temperatursteigerungen noch ab um den Betrag $S\,d\,T$, welche in gebundene Energie verwandelt wird.

Bei allen isothermen Veränderungen, wo $d\,T = 0$ ist, wird Arbeit nur auf Kosten der freien Energie geleistet. Die gebundene Energie ändert sich dabei auf Kosten der ein- oder austretenden Wärme.

Bei allen adiabatischen Veränderungen, wo $\delta Q = 0$, nimmt ja zunächst, wenn die äußere Arbeit, die das System leistet, positiv ist, die Temperatur ab. Also wird dabei die äußere Arbeit geleistet, 1. auf Kosten der freien Energie, 2. auch auf Kosten der gebundenen Energie, von welcher ein Teil in freie Energie übergeht, nämlich dem absoluten Betrag nach $S\,d\,T$.[1]

H. Mechanische Systeme, welche die Entropieeigenschaft besitzen.

46. Da die Wärmebewegung nach den jetzt allgemein akzeptierten Vorstellungen eine, wenn auch sehr komplizierte, Klasse von mechanischen Bewegungen ist, so entsteht naturgemäß die Frage: gibt es mechanische Systeme, welche analoge Eigenschaften zeigen, wie die in Wärmebewegung begriffenen Moleküle, oder besser, unter welchen Bedingungen zeigen mechanische Systeme analoge Eigenschaften, wie sie die Wärme besitzt? Unter analogen Eigenschaften ist hier diejenige Eigenschaft zu verstehen, welche der Wärmebewegung eigentümlich ist, nämlich diejenige Eigenschaft, welche durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie dargestellt wird. Es ist das — je nach der Ausdrucksweise — die Eigenschaft, daß Wärme nur von selbst von höherer zu niederer Temperatur übergeht, oder daß die einem Körper zugeführte Wärme dividiert durch die Temperatur des Körpers gleich dem Zuwachs einer von dem Zustand des Systems abhängigen Größe, der Entropie, ist. Will man mechanische Systeme mit Wärmesystemen vergleichen, so muß man zunächst festsetzen, was man bei einem mechanischen System unter der Temperatur des Körpers versteht. Nach unseren allgemeinen Anschauungen über Wärmebewegung nehmen wir nun an, daß die Temperatur eines beliebigen Körpers der mittleren lebendigen Kraft seiner Moleküle, die in Bewegung gedacht sind, proportional sei. Dann hat man also mechanische Systeme zu suchen, für welche die zugeführte Arbeit, die auf Beschleunigung der Moleküle gerichtet ist, dividiert durch die mittlere lebendige Kraft der Moleküle gleich dem Differential einer Funktion ist. Diese Funktion wäre dann die Entropie des Körpers. Bezeichnet man die zugeführte Molekulararbeit mit δA, die mittlere lebendige Kraft der Moleküle mit L, so muß also

$$\frac{\delta A}{L} = d\,Z$$

sein, wo Z dann die Entropie des Körpers ist. Die Aufgabe besteht also darin, mechanische Systeme solcher Art zu finden, da ganz allgemeine mechanische Systeme diese Gleichung nicht erfüllen. Gelingt dies, so ist damit umgekehrt

[1] Weiteres über die in diesem Abschnitt behandelten Gegenstände siehe L. NATANSON, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 733. 1892; WIED. Ann. **42**. 178. 1891. B. Fürst GALITZIN, Akad. St. Petersburg (4) **1**. 387. 1894; Fortschr. d. Phys. 1894. p. 192. N. SCHILLER, ibid. 1894. p. 199. N. OUMOFF, ibid. p. 201. C. BELTRAMI, Rendic. Acc. Lincei (5) **4**. (1. Sem.) 473. 1895.

Digitized by Google

gezeigt, daß die in dem zweiten Hauptsatze niedergelegte Eigenschaft der Wärme auch mechanisch verständlich ist.

47. Diese Aufgabe wurde zuerst von BOLTZMANN[1] in Angriff genommen. Die Behandlungsweise macht natürlich gewisse Voraussetzungen über die Natur der Bewegung der Moleküle, welche zum Teil ausgesprochen, zum Teil in der Ableitung versteckt enthalten sind. BOLTZMANN untersucht zuerst den Fall, daß der Gegendruck des Körpers immer gleich dem äußeren Drucke ist, und daß im Innern des Körpers entweder Wärmegleichgewicht oder ein stationärer Wärmestrom herrsche, so daß der Körper zu jeder Zeit im Gleichgewicht ist. Es wird nun vorausgesetzt:

Voraussetzung 1: Jedes beliebig gewählte Atom kehre nach einer gewissen (wenn auch beliebig großen) Zeit, deren Anfang und Ende t_1 und t_2 genannt werde, mit derselben Geschwindigkeit und derselben Bewegungsrichtung an denselben Ort zurück, beschreibe also eine geschlossene Kurve und wiederhole nach dieser Zeit seine Bewegung, wenn auch nicht in ganz gleicher, so doch in so ähnlicher Weise, daß die mittlere lebendige Kraft während der Zeit $t_2 - t_1$ als die mittlere lebendige Kraft des Atoms überhaupt angesehen werden kann und daß daher die Temperatur des Atoms ist

$$T = \frac{\int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} d t}{t_2 - t_1} \quad .$$

Es möge nun jedem Atom eine unendlich kleine lebendige Kraft ε zugeführt werden und zwar so, daß diese stets nur für das eine Atom verwendet wird, daß nichts davon an andere Atome abgegeben wird (Voraussetzung 2). Dann wird dieses Atom eine etwas veränderte Bahn beschreiben.

Wenn die Kräfte, die auf das Atom wirken, mit XYZ bezeichnet werden, so ist zunächst die Zunahme der lebendigen Kraft gleich der geleisteten Arbeit

$$d\left(\frac{m c^2}{2}\right) = X d x + Y d y + Z d z \quad ,$$

also bei einer Änderung der Bewegung

$$\delta d\left(\frac{m c^2}{2}\right) = \delta(X d x + Y d y + Z d z) \quad ,$$

oder

$$\begin{aligned} d \frac{\delta m c^2}{2} = d(X \delta x + Y \delta y + Z \delta z) &+ \delta X d x - d X \delta x \\ &+ \delta Y d y - d Y \delta y \\ &+ \delta Z d z - d Z \delta z \quad . \end{aligned}$$

Durch Integration erhält man

$$\delta\left(\frac{m c^2}{2}\right) - \varepsilon = X\delta x + Y\delta y + Z\delta z + \int(\delta X dx - dX\delta x + \delta Y dy - dY\delta y + \delta Z dz - dZ\delta z).$$

Da die linke Seite die Differenz der lebendigen Kräfte darstellt und das erste Glied rechts die vom Atom gewonnene Arbeit bedeutet, so ist das zweite Glied notwendigerweise die an andere Atome mitgeteilte Arbeit, welche nach Voraussetzung 2 gleich Null sein soll. Also ist, wenn man setzt $X = m \frac{d^2 x}{d t^2}$ u. s. w.

[1] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **53**. (2) 195. 1866; POGG. Ann. **143**. 211. 1872. S. auch J. LOSCHMIDT, Wien. Ber. **59**. (2) 395. 1869. L. BOLTZMANN, ibid. **63**. (2) 712. 1871.

Digitized by Google

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2} = \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2 y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2 z}{dt^2} \delta z \right) dt \quad .$$

Ist s eine Bahnlänge, so ist, da die Zeit nicht variiert wird

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \delta \int_{s_1}^{s_2} \frac{mc}{2} ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} (\delta c\, ds + c\, \delta ds) \quad .$$

Ferner ist

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \delta c\, ds = \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} c\, dt\, \delta c = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2} \quad .$$

Also wird unsere Gleichung

$$\delta \int_{s_1}^{s_2} \frac{m}{2} c\, ds - \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c\, \delta ds = \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2 y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2 z}{dt^2} \delta z \right) dt \,.$$

Ferner ist

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c\, \delta ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \frac{dx}{dt} d\delta x + \frac{dy}{dt} d\delta y + \frac{dz}{dt} d\delta z \Big) \quad .$$

Durch partielle Integration des Ausdrucks

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2 y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2 z}{dt^2} \delta z \right)$$

und Einsetzen erhält man daher

$$\frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} c\, ds = \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_1}^{t_2} \quad .$$

Da die Variationen $\delta x\, \delta y\, \delta z$ zu den Zeiten t_1 und t_2 verschwinden sollen (Voraussetzung 1), so wird

$$\varepsilon = \frac{m\, \delta \int_{s_1}^{s_2} c\, ds}{t_2 - t_1} = \frac{2\, \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \quad ,$$

also

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{2\, \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} = 2\, \delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \quad .$$

Digitized by Google

Wenn jedes Atom dieselbe Arbeit ε erhält (man kann auch leicht den Fall behandeln, daß nicht jedes Atom die gleiche Energie erhält), so ist die gesamte in Arbeitseinheiten gemessene, den Atomen zugeführte Energie (Wärmemenge)

$$\delta Q = \Sigma \varepsilon$$

und es wird

$$\frac{\delta Q}{T} = 2\,\delta \sum \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2}\, d t \quad .$$

Dies ist aber der Ausdruck des zweiten Hauptsatzes und es bedeutet

$$2 \sum \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2}\, d t$$

die Entropie des Körpers.

48. Im wesentlichen dieselben Betrachtungen mit denselben Voraussetzungen hat einige Jahre später CLAUSIUS[1] aufgestellt, jedoch in etwas allgemeinerer Form. In den BOLTZMANNschen Entwickelungen ist nämlich angenommen, daß die Kräfte, die auf ein Atom wirken, auch bei der variierten Bewegung noch durch dieselben Funktionen der Koordinaten ausgedrückt werden können, wie bei der ursprünglichen. CLAUSIUS führt aus, daß das eine Annahme sei, die zu beschränkt ist, als daß sie für eine Analogie mit der Wärmebewegung angenommen werden könne. Sei z. B. das Potential der Kräfte, welche auf ein Atom mit den Koordinaten $x y z$ wirken

$$U(x, y, z, c) \quad ,$$

wo c eine Konstante sei, so würde nach BOLTZMANN auf dieses Atom in seiner variierten Lage $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$ ein Potential wirken

$$U(x + \delta x,\ y + \delta y,\ z + \delta z,\ c) \quad .$$

CLAUSIUS aber macht darauf aufmerksam, daß bei dieser variierten Lage auch die Konstante c sich ändern könne in $c + \delta c$, indem etwa die Punkte, von denen Kräfte ausgehen, die durch die Konstante dargestellt sind, ebenfalls ihre Lagen geändert haben. Das neue Potential wäre also nicht mehr durch genau dieselbe Funktion ausgedrückt, wie das ursprüngliche. Außerdem erweitert CLAUSIUS die Annahme 1 von BOLTZMANN dadurch, daß er nicht annimmt, daß alle Teilchen durchaus geschlossene Bahnen derselben Periode beschreiben. Vielmehr läßt er einerseits die Periode variieren, andererseits gestattet er auch nicht geschlossene Bahnen, jedoch so, daß sich kein Punkt mit wachsender Zeit stets weiter von seiner ursprünglichen Lage entfernt, sondern daß die Bewegung jedes Punktes innerhalb eines bestimmten Raumes vor sich geht. Die Bewegung wird auch bei CLAUSIUS als eine stationäre angesehen und daher verlangt

1. daß die einzelnen Atome sich mit wachsender Zeit nicht dauernd immer wieder von ihrer Anfangslage entfernen,

2. daß die Geschwindigkeiten nicht fortwährend in demselben Sinne wachsen.

Unter diesen Annahmen zeigt CLAUSIUS, daß, wenn man für einen Punkt, der sich mit der Periode i bewegt, den Mittelwert

$$\frac{1}{i} \int_{i}^{0} \frac{m}{2} \left(\frac{d x}{d t}\right)^2 = \frac{m}{2}\, \bar{v}^2 = T$$

---

[1] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **141.** 124. 1870; **142.** 433. 1871; **144.** 265. 1871.

Digitized by Google

setzt, das sich dann die Arbeitsmenge δQ, welche diesem Punkte zugeführt, darstellen läßt durch

$$\delta Q = \delta T + 2\, T \delta \log \operatorname{nat} i \quad ,$$

also

$$\frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\delta T}{T} + 2\, \delta \log \operatorname{nat} i \right) \quad ,$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \log \operatorname{nat} (T i^2) \quad .$$

Falls die Bahn keine geschlossene, sondern nur eine hin und her gehende ist, so stellt i die Periode eines solchen Hin- und Herganges dar. Dieselbe Betrachtung läßt sich auf ein System mehrerer Punkte erweitern, wenn man die Annahme (Voraussetzung) zu Hilfe nimmt, daß zwischen den lebendigen Kräften der verschiedenen Punkte immer ein konstantes Verhältnis besteht, welches auch bei jeder Änderung der lebendigen Kräfte von selbst sich immer herstellt. Es wird daher

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \sum c \log \operatorname{nat} (T i^2) \quad ,$$

wo c eine Konstante ist und die Summe sich über alle Punkte erstreckt.

49. Diese Betrachtungen, bei denen die variierte Bewegung der Punkte eine Rolle spielen, haben eine gewisse Ähnlichkeit mit denjenigen Betrachtungen der Mechanik, welche auf das Prinzip der kleinsten Wirkung oder das HAMILTONsche Prinzip führen. In der Tat hat SZILY[1] geglaubt, ganz allgemein für ein in stationärer Bewegung befindliches System mit konservativen Kräften durch das HAMILTONsche Prinzip die Gleichung

$$\frac{\delta Q}{T} = d S$$

ableiten zu können. Indes sind in der SZILYschen Betrachtung, abgesehen von einigen Fehlern, gewisse Hauptschwierigkeiten, um die es sich hierbei handelt, nicht erwähnt, nämlich die etwaigen Änderungen des Potentials der Kräfte bei der Variation. Die SZILYsche Ableitung gilt für ein wesentlich spezielleres Problem als die CLAUSIUSsche.

50. v. HELMHOLTZ[2] hat in seinen „Studien zur Statik monocyklischer Systeme" eine sehr allgemeine Klasse von mechanischen Bewegungen, bezw. von mechanischen Systemen aufzustellen gesucht, bei denen ähnliche Beschränkungen der Energieumwandlung stattfinden, wie bei der Wärmebewegung. Diese Systeme bezeichnet er als cyklische und zwar speziell als monocyklische oder polycyklische. Die Definition für sie ist folgende: Wenn die Bewegung eines Systems eine vollkommen stationäre ist, so daß für jedes Teilchen, das seinen Ort verläßt, sofort ein anderes genau gleich beschaffenes Teilchen eintritt, das dieselbe Geschwindigkeit und dieselbe Richtung der Bewegung hat, so ist die Bewegung eine cyklische. Wenn nur eine solche in sich zurücklaufende Bewegung in dem System vorkommt, so heißt das System ein monocyklisches. Auch wenn mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen vorhanden sind, die aber so voneinander abhängig sind, daß sie durch eine einzige Variable dargestellt werden können, ist das System ein monocyklisches. Sind dagegen mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen vorhanden, die gänzlich unabhängig voneinander vor sich gehen, so ist das System ein polycyklisches, im

[1] C. SZILY, POGG. Ann. **145**. 295. 1872. — [2] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. **3**. 119—202; Berl. Ber. 1884. p. 159. 318. 758; CRELLES Journ. **97**. 111. 317. 1884.

Digitized by Google

speziellen Falle ein dicyklisches, tricyklisches u. s. w. BOLTZMANN[1] bezeichnet diese Systeme kurz als Cykeln, Monocykeln, Dicykeln u. s. w. Es wird nur die Statik solcher Systeme behandelt, d. h. es wird vorausgesetzt, daß die Änderungen, welche im Zustande des Systems vor sich gehen, mit so geringer Geschwindigkeit verlaufen, daß das System sich niemals merklich von solchen Zuständen entfernt, in denen es dauernd verweilen könnte. Auch in der Thermodynamik kann man ja bisher vollständig nur den Fall des Gleichgewichts betrachten. Die Kräfte, die in dem System zwischen den einzelnen Teilen desselben wirken, sollen durchaus konservative sein, d. h. ein Potential haben. Aber die Kräfte, die von außen auf das System wirken, sollen im allgemeinen nicht konservativ sein, was auch in der Thermodynamik angenommen wird. Außerdem sollen zwischen den einzelnen Teilen des Systems feste Verbindungen herrschen können.

Wenn wir zunächst ein monocyklisches System betrachten und diejenige Variable, durch welche die cyklische Bewegung bestimmt wird, mit l bezeichnen und sie die cyklische Variable nennen, während die übrigen Variablen, durch welche die Bewegung bestimmt ist, mit $p_1, p_2 \ldots p_n$ bezeichnet werden mögen (wir wollen die $p_1 \ldots p_n$ als die Parameter des Systems bezeichnen), so hängt also die ganze Bewegung ab von den Größen

$$l \quad , \qquad p_1 \ldots p_n \quad .$$

Die Geschwindigkeiten, mit der diese Variablen sich ändern, wollen wir bezeichnen mit

$$\lambda_1 \quad , \qquad q_1 \ldots q_n \quad ,$$

wo also

$$\lambda = \frac{dl}{dt} \quad , \qquad q_1 = \frac{dp_1}{dt} \ldots q_n = \frac{dp_n}{dt} \quad .$$

Bezeichnen wir ferner mit L die lebendige Kraft des Systems und mit Φ die potentielle Energie der inneren Kräfte des Systems, wobei wir voraussetzen, daß in Φ nur die Variablen $l, p_1 \ldots p_n$, aber nicht die Geschwindigkeiten $\lambda, q_1 \ldots q_n$ vorkommen, so sind die LAGRANGEschen Bewegungsgleichungen dieses Systems zunächst folgende:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right) - \frac{\partial L}{\partial l} &= - \frac{\partial \Phi}{\partial l} - L_1 \quad , \\
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_1}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_1} &= - \frac{\partial \Phi}{\partial p_1} - P_1 \quad , \\
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_2}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_2} &= - \frac{\partial \Phi}{\partial p_2} - P_2 \quad , \\
&\vdots \\
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_n}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_n} &= - \frac{\partial \Phi}{\partial p_n} - P_n \quad .
\end{aligned}$$

Darin bedeuten $-L_1, -P_1, -P_2 \ldots$ die Kräfte, die von außen auf das System in der Richtung der Variablen $l, p_1 \ldots p_n$ wirken, oder es bedeuten $L, P_1, P_2 \ldots P_n$ die Kräfte, die das System in der Richtung dieser Variablen nach außen ausübt.

Da Φ unabhängig von $\lambda, q_1 \ldots q_n$ sein soll, so können wir unter die Differentiale in beiden Gliedern links die Größe

$$\Phi - L = H$$

[1] L. BOLTZMANN, Vorlesungen über die MAXWELLsche Theorie I. 5.

Digitized by Google

einführen, die HELMHOLTZ[1] später als das kinetische Potential bezeichnet hat, und können schreiben:

$$L_1 = -\frac{\partial H}{\partial l} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \quad ,$$

$$P_1 = -\frac{\partial H}{\partial p_1} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) \quad ,$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$P_n = -\frac{\partial H}{\partial p_n} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_n}\right) \quad .$$

Darin ist L, also auch H eine Funktion zweiten Grades der $\lambda_1, q_1 \ldots q_n$, deren Koeffizienten Funktionen der $p_1 \ldots p_n$, l sind, während Φ eine Funktion der $p_1 \ldots p_n$, l allein ist.

In diesen Gleichungen ist nun bisher weder ausgedrückt, daß l eine cyklische Bewegung darstellen soll, noch daß die Änderungen des Systems sehr langsam vor sich gehen sollen.

Damit die Bewegung eine cyklische sei, in dem oben definierten Sinne, ist nun notwendig, daß l zwar beliebig rasch veränderlich sei, so daß λ beliebige Werte haben kann, daß aber l selbst weder in Φ noch in L, also auch nicht in H vorkommt (wohl aber λ). Denn wenn l vorkommen würde, so würde der Wert von L und Φ ein anderer sein, wenn l andere Werte annimmt. Nach der Definition soll aber für jedes Teilchen, das seinen Platz verläßt, sofort ein ganz gleiches eintreten. Daher haben wir zu setzen

$$\frac{\partial H}{\partial l} = 0 \quad .$$

Ferner wollten wir annehmen, daß die $p_1 \ldots p_n$ sehr langsam veränderlich sind, so daß die Größen $q_1 \ldots q_n$ und $dq_1/dt \ldots dq_n/dt$ sehr kleine Größen sind, namentlich im Vergleich zu λ. Daher können wir die Größen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) = 0$$

$$\vdots$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_n}\right) = 0$$

setzen und die monocyklische Bewegung wird also ausgedrückt durch die Gleichungen

$$L_1 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \quad ,$$

$$P_1 = -\frac{\partial H}{\partial p_1} \quad ,$$

$$P_2 = -\frac{\partial H}{\partial p_2} \quad ,$$

$$\vdots$$

$$P_n = -\frac{\partial H}{\partial p_n} \quad .$$

[1] H. v. HELMHOLTZ, Die physikalische Bedeutung des Prinzips der kleinsten Wirkung (Ges. Abh. 3. 205).

Digitized by Google

Wir wollen nun annehmen, daß von außen auf das System eine Arbeit ausgeübt wird, welche dazu dient, die cyklische Bewegung des Systems zu vergrößern. Ist dQ diese Arbeit, so ist sie auszudrücken durch

$$dQ = -L_1\,dl = -L_1 \frac{dl}{dt}dt = -L_1 \lambda\, dt \quad .$$

Da nun

$$L_1 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$

ist, so ist

$$dQ = -\lambda\, d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \quad .$$

Setzen wir abkürzungsweise

$$s = -\frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad ,$$

so ist

$$dQ = \lambda\, ds \quad .$$

Die gesamte innere Energie des Systems ist

$$U = \Phi + L = H + 2L \quad .$$

Da nun L eine homogene quadratische Funktion der Größen λ, $q_1 \ldots q_n$ ist, so ist

$$2L = \frac{\partial L}{\partial \lambda}\lambda + \frac{\partial L}{\partial q_1}\partial q_1 + \ldots \frac{\partial L}{\partial q_n} q_n \quad ,$$

also, da wir nur statische Probleme behandeln,

$$2L = \lambda \frac{\partial L}{\partial \lambda} = -\lambda \frac{\partial H}{\partial \lambda}$$

und

$$U = H - \lambda \frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad .$$

Daraus folgt

$$dU = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda - \lambda\, d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \quad ,$$

also

$$dU = -\sum P_i\, dp_i + \delta Q \qquad \text{oder} \qquad \delta Q = dU + \sum P_i\, dp_i \quad .$$

Diese Gleichung hat genau die Form des ersten **Hauptsatzes**. Ferner ist

$$\delta Q = -\lambda\, d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \quad .$$

Da nun

$$L = \frac{\lambda}{2}\frac{\partial L}{\partial \lambda} = -\frac{\lambda}{2}\frac{\partial H}{\partial \lambda}$$

ist, so ist auch

$$\delta Q = \frac{2L}{\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)} d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) = 2L\, d\left(\log \frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$

oder

$$\frac{\delta Q}{L} = d\left[\log\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)^2\right] \quad .$$

Digitized by Google

Diese Gleichung hat genau die Form des zweiten Hauptsatzes.

Man sieht also, daß die lebendige Kraft L integrierender Nenner des Ausdrucks für δQ ist, oder daß die Größe $\delta Q/L$ ein vollständiges Differential ist, nämlich das Differential der Größe

$$S = \log\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)^2 \quad .$$

Diese Größe entspricht also der Entropie in der Wärmebewegung.[1]

In dem allgemeineren Falle der monocyklischen Bewegungen, bei dem mehrere cyklische Geschwindigkeiten λ_1, λ_2 vorkommen, die aber alle von einer einzigen von ihnen, etwa σ, und von den Parametern abhängen, wird man die ganze zur Beschleunigung der cyklischen Bewegungen aufgewendete Arbeit setzen können

$$\delta Q = \Sigma \partial Q_i \quad ,$$

wo sich δQ_i auf die cyklische Geschwindigkeit λ_i bezieht. So wie früher wird

$$\delta Q_i = \lambda_i d s_i$$

sein, wenn

$$s_i = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}$$

gesetzt wird.

Da die λ_i Funktionen der $p_1 \ldots p_n$ und des σ sind, so ist also auch δQ als homogene lineare Funktion der dp_i und des $d\sigma$ darzustellen, deren integrierende Nenner gefunden werden können.

51. Haben zwei verschiedene cyklische Systeme solcher Art gleiche integrierende Nenner, so können häufig Verbindungen, Koppelungen dieser beiden Systeme so hergestellt werden, daß bei den Bewegungen diese Gleichheit der Nenner erhalten bleibt. Eine solche Verbindung bezeichnet HELMHOLTZ als isomore Koppelung. Für solche Systeme gelten also auch die Gleichungen der Wärmebewegung. Die wesentliche Frage ist nun aber nicht die, ob der Ausdruck für δQ überhaupt einen integrierenden Nenner hat, sondern unter welchen Umständen die lebendige Kraft integrierender Nenner eines solchen allgemeinen Systems ist. Denn daß in den Gleichungen der Wärmebewegung die Gleichung für δQ einen integrierenden Nenner überhaupt hat, ist nichts besonderes, sondern daß es gerade die Temperatur ist, welche ein solcher integrierender Nenner ist, d. h. eine Größe, deren Gleichheit in zwei Systemen bewirkt, daß kein Wärmeübergang zwischen diesen stattfindet. HELMHOLTZ[2] hat die allgemeinen Bedingungen dafür und für die Forderung, daß wenn zwei Körper mit einem dritten im Wärmegleichgewicht sind, sie es auch unter sich sind, aufgestellt.

52. Die nicht umkehrbaren Vorgänge, von denen die in der Thermodynamik behandelten umkehrbaren nur der Grenzfall sind, fallen aus der reinen Mechanik ganz heraus, wenn man in dieser die Kräfte nur von den Koordinaten abhängig ansieht. Dann sind die Bewegungen der Mechanik stets vollkommen umkehrbar.[3] Reibungskräfte, die von den Geschwindigkeiten abhängen, einzuführen, ist natürlich nicht angängig, weil diese eben grade mechanisch erklärt werden sollen. Um nun doch die tatsächlich vorhandenen, nicht umkehrbaren Erscheinungen der Mechanik unterzuordnen, hat BOLTZMANN[4] zuerst die Wahrschein-

---

[1] S. auch die hübsche Darstellung dieser thermodynamischen Analogien in HERTZ' Prinzipien der Mechanik, p. 246 ff. 1894. — [2] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. 3. 163. 173. — [3] H. POINCARÉ, C. R. 108. 550. 1889. s. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) 13. 417. 1882. S. den Bericht von J. LARMOR u. H. BRYAN, Rep. Brit. Ass. Cardiff. 1891. L. BOLTZMANN und H. BRYAN, Wien. Ber. 103. (2a) 1125. 1894. — [4] L. BOLTZMANN, ibid. 76. (2) 373. 1877; 78. (2) 7. 1878.

Digitized by Google

lichkeitsbetrachtungen zu Hilfe genommen. Die durch den zweiten Hauptsatz ausgesprochene Beschränkung der Umwandlungsfähigkeit der Wärmeenergie, ebenso wie die Tatsache, daß im Grunde die meisten Vorgänge in der Natur nicht konservativ sind, findet dann ihre Erklärung darin, daß die Zahl der in beliebiger Bewegung begriffenen Moleküle, also auch die Zahl ihrer Bewegungsfreiheiten unendlich groß ist gegenüber der Zahl von Bewegungsfreiheiten, welche für uns erkennbare mechanische Bewegungen hervorbringen. Es ist daher im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit unendlich klein, daß sich ein beliebiges System von Molekülen gerade als konservatives verhält, es ist ebenso die Wahrscheinlichkeit unendlich klein, daß eine bestehende Temperaturdifferenz in einem Körper, wenn sie durch äußere Ursachen nicht aufrecht gehalten wird, bestehen bleibt oder gar vergrößert wird, während eine unendlich große Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden ist, daß die Temperaturdifferenzen sich ausgleichen, oder daß mechanische Arbeit in Wärme verwandelt wird. Der zweite Hauptsatz ebenso wie die Nichtumkehrbarkeit der Prozesse beruhen also nicht auf einer besonderen Eigentümlichkeit der Wärmebewegung an sich, sondern nur auf der statistischen Eigenschaft eines Systems von außerordentlich vielen Bewegungsfreiheiten. In diesem Sinne hat GIBBS[1] auch die Mechanik statistisch behandelt und gezeigt, daß dann die Eigenschaften der Temperatur und der Entropie daraus hervorgehen.[2]

Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.

Von L. GRAETZ.

Die im vorhergehenden Aufsatz entwickelten Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie sollen in diesem Aufsatz auf eine Anzahl von besonderen Problemen angewendet werden. Dabei werden die verschiedenen oben erwähnten (p. 591 ff.) Methoden, mittels welcher man die thermodynamischen Gleichungen benutzen kann, promiscue gebraucht werden. Jedes Problem, das nach einer dieser Methoden behandelt ist, läßt sich auch nach jeder anderen Methode lösen. Doch werden hauptsächlich das thermodynamische Potential und die freie Energie zu Hilfe genommen werden, weil diese am einfachsten die verschiedensten Aufgaben gleichmäßig zu lösen gestatten.

I. Ideale Gase.

1. Ideale Gase sind solche, welche dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz folgen. Nehmen wir eine beliebige Masse m des Gases, so ist

$$pV = mRT \quad .$$

Darin bedeutet T die absolute Temperatur, d. h. die vom absoluten Nullpunkt (-273^0) an gezählte, p bedeutet den Druck und V das Volumen dieser

[1] J. W. GIBBS, Elementary principles in statistical mechanics. New Haven 1902. Deutsche Übersetzung Leipzig 1906. S. H. BURBURY, Phil. Mag. (6) **6**. 251. 1903; **8**. 93. 1904. BUMSTEAD, ibid. **7**. 8. 1904. M. PLANCK, BOLTZMANN Festschrift, p. 113. 1904. —
[2] Andere Untersuchungen über diesen Gegenstand: G. H. BRYAN, Arch. néerl. (2) **5**. 279. 1900. E. ZERMELO, WIED. Ann. **57**. 485; **59**. 793. 1896. L. BOLTZMANN, ibid. **57**. 773. 1896; **60**. 392. 1897; Wien. Ber. **106**. (2a) 12. 1897. O. WIEDEBURG, WIED. Ann. **61**. 705. 1897; **62**. 652; **63**. 154. 1897; **64**. 519. 1898; **69**. 66. 1899. S. H. BURBURY, Phil. Mag. (6) **3**. 225. 1902. A. EINSTEIN, DRUDES Ann. **9**. 417. 1902; **11**. 170. 1903; **14**. 354. 1904. E. ARIÈS, C. R. **136**. 1242. 1903.

Digitized by Google

Masse des Gases, R eine Konstante, die Konstante des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes. Der Wert von R hängt ab von der Natur des Gases.

Wir führen das Volumen der Masseneinheit, oder das spezifische Volumen v des Gases ein, welches mit V und m in dem Zusammenhang steht, daß

$$v = \frac{V}{m}$$

ist und schreiben das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz

$$p v = R T \quad .$$

Die Konstante R ist umgekehrt proportional der Dichtigkeit des Gases. In der Tat, wenn wir je 1 g von zwei Gasen haben, die dieselbe Temperatur T und denselben Druck p besitzen, so ist R jedesmal dem Volumen der Masseneinheit direkt, also der Dichtigkeit umgekehrt proportional. Bezeichnen wir die Konstante des MARIOTTEschen Gesetzes für Luft mit R_0 und die Dichtigkeit eines Gases, bezogen auf Luft, mit δ, so ist $R = R_0/\delta$. Der Wert von R hängt ab von den Einheiten, welche man für Massen, Volumina und Drucke annimmt.

In absoluten C.G.S.-Einheiten ist das Volumen von 1 g Luft bei 0^0 und 1 Atm. Druck gleich 773,3 cm^3, der Druck von 1 Atm. ist gleich dem Gewicht (in Dynen) einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe auf 1 cm^2 Fläche, also gleich

$$76 \cdot 13{,}596 \cdot 981 = 1013650 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2} \quad ,$$

mithin

$$R_0 = \frac{76 \cdot 13{,}596 \cdot 981 \cdot 773{,}3}{273} = 2\,871\,000 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2 \cdot \text{C}^0}\right) \quad .$$

In der mechanischen Wärmetheorie benutzt man noch häufig die technischen Einheiten, nämlich 1 kg als Gewichtseinheit und 1 m als Längeneinheit, als Einheit des Druckes also 1 kg pro m^2. Da in diesen Einheiten 1 kg Luft bei 0^0 C und 1 Atm. Druck nach REGNAULT das Volumen 0,7733 m^3 hat, und da 1 Atm. Druck gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 m^3 Fläche und 0,76 m Höhe, also gleich

$$0{,}76 \cdot 13\,596 = 10\,333 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$$

ist, so ist

$$R_0 = \frac{10\,333 \cdot 0{,}7733}{273} = 29{,}27 \left(\frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{C}^0}\right) \quad .$$

Für Wasserstoff ist die Konstante des MARIOTTEschen Gesetzes, da die Dichtigkeit δ des Wasserstoffes $= 0{,}0695$ ist

$$R_H = \frac{2\,871\,000}{0{,}0695} = 4{,}131 \cdot 10^7 \quad ,$$

Ist δ' die Dichtigkeit eines anderen Gases, bezogen auf Wasserstoff, so ist für ein beliebiges Gas

$$R = \frac{R_H}{\delta'} \quad .$$

Da die Dichtigkeit eines Gases, bezogen auf Wasserstoff, nach dem AVOGADROschen Gesetz gleich dem Verhältnis der Molekulargewichte des Gases μ und des Wasserstoffes ist, also

$$\delta' = \frac{\mu}{2}$$

Digitized by Google

ist, so ist für ein beliebiges Gas

$$p v = \frac{2 R_H}{\mu} T = \frac{8{,}262 \cdot 10^7}{\mu} T \quad .$$

Nehmen wir nicht ein Gramm des Gases, sondern ein Grammolekül (also μ Gramm) und bezeichnen wir das Volumen von einem Grammolekül mit ω, so ist

$$\omega = \mu v$$

und es wird

$$p \omega = 8{,}262 \cdot 10^7 T \quad ,$$

wo also nun für alle verschiedenen Gase die Konstante rechts denselben Wert hat; sie ist die Konstante des MARIOTTEschen Gesetzes für 2 g Wasserstoff.[1] Haben wir irgend eine beliebige Masse m eines beliebigen Gases, und ist das Volumen dieser Masse V, so ist

$$p V = m R T = \frac{m R_H}{\delta'} T = \frac{2 m R_H}{\mu} T \quad .$$

Nun ist m/μ gleich der Zahl der Grammoleküle n, die in der gegebenen Masse enthalten sind, also ist für eine beliebige Masse eines beliebigen Gases

$$p V = n \cdot 8{,}262 \cdot 10^7 T \quad , \qquad \text{also} \qquad V = 8{,}262 \cdot 10^7 \frac{n T}{p} \quad .$$

Das Volumen einer beliebigen Masse eines beliebigen Gases hängt außer von Druck und Temperatur nur ab von der Zahl ihrer Grammoleküle, nicht von der Natur des Gases.

2. Von den drei Größen p, v, T, welche in dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz vorkommen, können zwei beliebig verändert werden, die dritte ist dann durch das Gesetz bestimmt. Wir nehmen zunächst v und T als unabhängige Variable. Bezeichnen wir also die innere Energie des Gases mit U, die Entropie des Gases mit S, so sind U und S Funktionen von v und T. Wir nehmen ferner an, daß dem System von außen eine gewisse positive oder negative Wärmemenge δQ zugeführt wird und daß das Gas nach außen eine gewisse Arbeit leisten kann. Dazu wollen wir zunächst speziell annehmen, daß das Gas immer sich gegen einen Druck ausdehnen soll, der seinem eigenen Drucke gleich ist. Dann ist die Arbeit $= p\,dv$ und der ganze Arbeitsprozeß ist umkehrbar. Ebenso wollen wir annehmen, daß die Wärmemengen, die dem Gase zugeführt werden, aus Reservoiren stammen, die dieselbe Temperatur haben, wie sie das Gas in jedem Falle hat. Dann ist der Vorgang auch in bezug auf die Wärmeübergänge umkehrbar, und wir können den zweiten Hauptsatz direkt in der Form der Gleichung anwenden. Die beiden Hauptsätze liefern nun, wenn v um dv, und T um dT sich ändern

$$\delta Q = \frac{dU}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv \quad ,$$

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial v} dv\right) \quad .$$

Aus der Gleichsetzung dieser Ausdrücke erhalten wir

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad , \qquad \frac{\partial U}{\partial v} + p = T \frac{\partial S}{\partial v} \quad .$$

Bilden wir die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right) \quad ,$$

[1] Über die genaue Berechnung der Konstante siehe D. BERTHELOT, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 621. 1904. W. NERNST, ibid. p. 629.

Digitized by Google

so erhalten wir

$$\frac{1}{T}\,\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T} + \frac{\partial p}{\partial T}\right) - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) \quad ,$$

oder

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{dp}{dT} - p \quad .$$

Da nun $p = RT/v$ ist, so ergibt sich als erste Folgerung

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0 \quad .$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist unabhängig vom Volumen. Sie hängt also nur von der Temperatur ab. Da für konstantes v die erste Gleichung in

$$\delta Q_v = \frac{\partial U}{\partial T}\,dT$$

übergeht, wo δQ_v die Wärmemenge bedeutet, welche man bei konstantem Volumen 1 g des Gases zuführen muß, um die Temperatur desselben um dT zu erhöhen, so ersieht man, daß

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_v$$

die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen ist 'mechanisch gemessen), und die erste Gleichung geht also über in

$$(1) \qquad \delta Q = C_v\,dT + p\,dv = C_v\,dT + \frac{RT}{v}\,dv \quad .$$

Führt man statt v ein RT/p, also

$$dv = \frac{R\,dT}{p} - \frac{RT}{p^2}\,dp \quad ,$$

so wird

$$(2) \qquad \delta Q = C_v\,dT + R\,dT - \frac{RT}{p}\,dp \quad .$$

Für $p = \text{const}$, also $dp = 0$, erhält man hieraus

$$\delta Q_p = (C_v + R)\,dT \quad ,$$

woraus man ersieht, daß $C_v + R = C_p$ gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Drucke ist. Aus der Gleichung

$$C_p - C_v = R$$

entnimmt man den wichtigen Satz, daß für jedes ideale Gas die Differenz $C_p - C_v$ absolut konstant, unabhängig von Temperatur und Druck ist. Die Größen C_p und C_v sind hierin, wie alle Wärmemengen, mechanisch gemessen. Bezeichnet man die beiden spezifischen Wärmen im gewöhnlichen Wärmemaße mit c_p und c_v, so ist

$$C_p = Jc_p \quad , \qquad C_v = Jc_v$$

und man erhält

$$J = \frac{R}{c_p - c_v} \quad .$$

Diese Gleichung war die erste, aus welcher das mechanische Wärmeäquivalent von R. Mayer berechnet wurde (s. oben p. 539 und 549).

Digitized by Google

inneren Energie

zur Erhöhung der

zur Leistung

c) Isotherme Ausdehnung des Gases vom Volumen v_1 bis zum olumen v_2 bei der Temperatur T.

Der Druck ist im Anfang $p_1 = RT/v_1$, am Ende $p_2 = RT/v_2$.

Die notwendige Wärmemenge ergibt sich aus (1), wenn man $dT = 0$ setzt, zu

$$Q = RT\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \log \frac{v_2}{v_1} \quad .$$

Die dabei von dem Gase nach außen geleistete Arbeit ist

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \log \frac{v_2}{v_1} \quad .$$

Die ganze Wärmemenge Q wird also in Arbeit verwandelt, was selbsterständlich ist, da sich die innere Energie U bei konstanter Temperatur dabei icht ändert.

d) Änderung des Zustands des Gases ohne Wärmezufuhr oder ärmeentziehung.

Statt von vornherein eine Beziehung zwischen zwei der Variablen p, v, T stzusetzen, kann man auch dadurch eine wichtige Beziehung erhalten, daß an annimmt, es solle bei der Veränderung des Gases Wärme nicht zugeführt, och entzogen werden. Solche Veränderungen und die dadurch entstehenden eziehungen zwischen p, v, T nennt man adiabatische Veränderungen. Die eziehung zwischen den beiden unabhängigen Variablen läßt sich aus jeder der rei Gleichungen (1) (2) (3) entnehmen, wenn man in ihnen $\delta Q = 0$ setzt. Sie ind, wenn man wieder $C_p/C_v = k$ setzt, folgende

$$C_v\,dT + (C_p - C_v)T\frac{dv}{v} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dT}{T} + (k-1)\frac{dv}{v} = 0 \quad ,$$

$$C_p\,dT - (C_p - C_v)T\frac{dp}{p} = 0 \quad \text{oder} \quad k\frac{dT}{T} - (k-1)\frac{dp}{p} = 0 \quad .$$

$$C_p p\,dv + C_v v\,dp = 0 \quad \text{oder} \quad k\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0 \quad .$$

Integriert geben diese Gleichungen

$$T \cdot v^{k-1} = \text{const} \quad , \quad \frac{T^k}{p^{k-1}} = \text{const} \quad , \quad p v^k = \text{const} \quad .$$

Jede von diesen Gleichungen folgt aus der anderen, wenn man aus der Gleichung $pv = RT$ die dritte Variable durch die beiden anderen ausdrückt.

Bei jeder solchen adiabatischen Veränderung ändern sich also zu gleicher Zeit p, v und T.

Wenn einem System keine Wärme zugeführt wird, so bezeichnen wir diejenige Zahl von unabhängigen Variablen, durch die sein Zustand dann bestimmt ist, als den Grad der mechanischen Bewegungsfreiheit des Systems. Man sieht, daß ein ideales Gas — und ebenso jeder andere homogene Körper konstanter Zusammensetzung — nur einen Grad von mechanischer Bewegungsfreiheit hat. Denn durch eine einzige Variable, etwa p, sind in diesem Falle auch die beiden anderen bestimmt, sobald der Anfangszustand gegeben ist.

Wird ein Gas adiabatisch von v_1 bis v_2 ausgedehnt und hat es ursprünglich den Druck P_1 und die Temperatur T_1, so hat es am Ende den Druck

$$P_2 = P_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k$$

Digitized by Google

und die Temperatur

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} .$$

Die bei einer adiabatischen Änderung dem System zugeführte Wärme ist der Definition nach $Q = 0$. Die bei derselben geleistete äußere Arbeit ist

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = P_1 v_1^k \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{P_1 v_1^k}{k-1} \left(\frac{1}{v^{k-1}}\right)_{v_2}^{v_1} ,$$

$$= \frac{P_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right] .$$

Die innere Energie nimmt bei der adiabatischen Ausdehnung des Systems ab; es wird nämlich

$$U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1) = C_v T_1 \left[\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} - 1\right] .$$

Da nun $C_p - C_v = R$, also $C_v = R/(k-1)$ und $R T_1 = P_1 v_1$ ist, so ist

$$U_1 - U_2 = \frac{P_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right] = W .$$

Die Abnahme der inneren Energie ist also gleich der geleisteten Arbeit, die ganze Arbeit wird daher auf Kosten der inneren Energie geleistet.

Da bei adiabatischen Prozessen dem System keine Wärme zugeführt wird, so ändert sich auch die Entropie nicht, denn es ist $dS = dQ/T$. Adiabatische umkehrbare Prozesse sind also zugleich isentropische Prozesse.

Es ist nur noch nötig, die Änderung der Entropie eines Gases in den verschiedenen Fällen zu untersuchen.

a) Bei der Erwärmung des Gases bei konstantem Volumen ist $\delta Q = C_v dT$, also $dS = C_v \frac{dT}{T}$ und daher

$$S_2 - S_1 = C_v \log \frac{T_2}{T_1} .$$

b) Bei der Erwärmung des Gases bei konstantem Drucke ist entsprechend

$$dS = C_p \frac{dT}{T} , \quad \text{also} \quad S_2 - S_1 = C_p \log \frac{T_2}{T_1} ,$$

c) Bei isothermer Ausdehnung des Gases ist

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = R \log \frac{v_2}{v_1} .$$

4. So wie wir oben in vier Fällen gewisse Beziehungen zwischen den beiden vorher unabhängigen Variablen festgesetzt haben, um den Weg festzulegen, auf dem die Gasmasse einen Prozeß ausführen soll, so können wir noch beliebige andere festsetzen. Diese lassen sich stets in eine der drei Formen bringen.

$$f_1(p, v) = 0 , \qquad f_2(v, T) = 0 , \qquad f_3(p, T) = 0 ,$$

wo f_1, f_2, f_3 bekannte Funktionen sind. Dann lassen sich die Differentialgleichungen stets integrieren.

5. Die in den obigen Gleichungen auftretende Konstante k, das Verhältnis der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Drucke zu der bei konstantem Volumen läßt sich durch Anwendung der obigen Formeln auf besondere Anordnungen

Digitized by Google

bestimmen. Am einfachsten ist die Berechnung derselben, wenn das mechanische Wärmeäquivalent und die spezifische Wärme c_p bekannt angenommen werden. Dann ergibt sich ja k aus der Formel

$$J(c_p - c_v) = R \quad ,$$

nämlich

$$1 - \frac{1}{k} = \frac{R}{J c_p} \quad .$$

Große Genauigkeit ist hierbei nicht zu erzielen, weil die Gase in Wirklichkeit nicht ideal sind.

Eine direkte experimentelle Methode haben CAZIN[1], RÖNTGEN[2], LUMMER und PRINGSHEIM[3] angewendet, indem sie eine in ein Gefäß eingeschlossene größere Luftmasse plötzlich ausdehnten oder komprimierten und die entstehende Druckänderung oder Temperaturänderung maßen. Solche plötzliche Änderungen sind angenähert adiabatische, weil während der kurzen Zeit der Änderung die Wärme nicht oder nur in sehr geringem Betrage in die Gasmasse eintreten kann. Je größer die Gasmasse ist, desto eher ist dabei der adiabatische Vorgang erfüllt. RÖNTGEN fand auf diese Weise $k = 1{,}405$, LUMMER und PRINGSHEIM fanden 1,4015 (s. oben p. 222 ff.).

Die Temperaturerhöhungen, die eine Gasmasse durch adiabatische Kompression erhält, sind sehr bedeutend. Aus der Formel

$$T_2 v_2^{k-1} = T_1 v_1^{k-1}$$

ergibt sich, bei $k - 1 = 0{,}405$, daß wenn

$\frac{v_1}{v_2}$	gleich	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$	ist,
$T_2 - T_1$	gleich	90°	209°	429° C	wird.

Auf dieser adiabatischen Kompression von Luftmassen beruht auch die starke Erwärmung der Luft beim Föhnwind. Derselbe entsteht dadurch, daß eine größere Luftmasse rasch von den Gipfeln der Alpen in die Ebene herabsinkt. Bei dieser Kompression entsteht adiabatisch eine Temperaturerhöhung. Auch die Trockenheit des Föhns ist aus dieser Erklärung abzuleiten.

Die am meisten benutzte Methode zur Bestimmung von k für Gase beruht auf der Ermittelung der Schallgeschwindigkeit in dem Gase. Ist nämlich ϱ die Dichtigkeit des Gases und p der Druck, so beweist die Ärodynamik, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellenbewegungen von kleiner Amplitude bestimmt wird durch

$$w = \sqrt{\frac{dp}{d\varrho}} \quad .$$

Wäre nun der Zusammenhang zwischen p und ϱ hierbei derjenige, den das MARIOTTEsche Gesetz bei konstanter Temperatur ergibt (da $\varrho = 1/v$ ist),

$$\frac{p}{\varrho} = \text{const} \quad ,$$

so wäre

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{p}{\varrho} = pv = RT \qquad \text{und} \qquad w = \sqrt{RT} \quad .$$

---

[1] A. CAZIN, Ann. Chim. Phys. (3) **66.** 206. 1862. — [2] W. C. RÖNTGEN, POGG. Ann. **141.** 552. 1870; **148.** 580. 1873. — [3] O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, WIED. Ann. **64.** 555. 1898.

Digitized by Google

Aber bei den Schallschwingungen herrscht nicht überall gleiche Temperatur. Vielmehr wird bei jeder Verdichtung das Gas höhere Temperatur, bei jeder Verdünnung das Gas niedere Temperatur bekommen, weil die Schallschwingungen so rasch vor sich gehen, daß weder genügend Wärme von außen zu- oder nach außen abströmen kann, so daß die Temperaturdifferenzen in den Verdichtungs- und Verdünnungsstellen sich nicht ausgleichen können. Die Schallbewegungen finden also adiabatisch statt und der Zusammenhang zwischen p und ϱ ist, da

$$p\,v^k = \text{const}$$

ist,

$$\frac{p}{\varrho^k} = \text{const} \quad ,$$

also

$$\frac{dp}{d\varrho} = \text{const} \cdot k\,\varrho^{k-1} = k\,\frac{p}{\varrho} \quad .$$

Mithin ist

$$w = \sqrt{k\,\frac{p}{\varrho}} = \sqrt{k\,p\,v} = \sqrt{k\,R\,T} \quad .$$

Mißt man also die Schallgeschwindigkeit w, und kennt man die Konstante des MARIOTTEschen Gesetzes (d. h. die Dichtigkeit des Gases) und die Temperatur, so berechnet sich k aus der Gleichung

$$k = \frac{w^2}{R\,T} \quad .$$

Die Schallgeschwindigkeit in Gasen kann man am bequemsten und sehr genau mittels der Methode der KUNDTschen Staubfiguren messen und auf diese Weise sind die meisten Werte von k bestimmt. Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff haben nahezu die gleichen Werte von k, nämlich ca. 1,41. Andere zweiatomige Gase, wie Chlor, Brom, haben den Wert 1,30. Das einatomige Quecksilbergas hat den Wert $k = 1{,}67$, und auch die Edelgase Argon, Helium, Neon, Xenon, Krypton haben den Wert $k = 1{,}67$, woraus nach der kinetischen Gastheorie zu schließen ist, daß sie wie Quecksilber ein einatomiges Molekül besitzen. Alle diese Werte von k sind nach der zuletzt angegebenen Methode der Schallgeschwindigkeit ermittelt worden.

6. Der adiabatische Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur ist auch bei meteorologischen Zuständen in vielen Fällen vorhanden, er bestimmt das sogenannte konvektive Gleichgewicht der Atmosphäre. In den verschiedenen Schichten der Atmosphäre ist die Dichtigkeit der Luft bestimmt durch die Größe des über dieser Schicht liegenden Druckes und durch die Temperatur der Schicht. Da die Luft hauptsächlich vom Boden aus erwärmt wird, so sind normal die unteren Schichten der Atmosphäre wärmer als die oberen. Das Gleichgewicht der Atmosphäre ist stabil, wenn die unteren Schichten, trotz der höheren Temperatur, dichter sind als die oberen. Werden dieselben aber durch Temperaturerhöhung weniger dicht, so finden auf- und absteigende Luftströmungen statt. Auch bei diesen bildet sich ein Gleichgewicht aus, wenn eine aufsteigende Luftmasse, indem sie unter geringeren Druck kommt, sich zugleich so abkühlt, daß ihre Temperatur gleich der an der betreffenden Stelle vorhandenen Temperatur ist. Eine Luftmasse, die dieser Bedingung genügt, ist in konvektivem Gleichgewicht. Die Bedingung dafür ist die, daß Druck und Temperatur an den verschiedenen Schichten der Luftmasse in dem adiabatischen Zusammenhang stehen

$$\frac{T^k}{p^{k-1}} = \text{const} \quad .$$

Digitized by Google

Wenn man eine Schicht Luft betrachtet zwischen den Höhen z und $z + dz$ über dem Erdboden, so ist die Zunahme des Druckes von oben nach unten in dieser Schicht gleich dem Gewicht der in dieser Schicht enthaltenen Luftmasse pro Flächeneinheit. Ist also ϱ die Dichtigkeit der Luft in dieser Schicht, so ist

$$-dp = \varrho g dz \quad .$$

Da $\varrho = 1/v$ ist, so ist also

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{g}{v} \quad .$$

Bei **konstanter Temperatur** in der ganzen Atmosphäre war

$$pv = p_0 v_0 \quad ,$$

wo $p_0 v_0$ die Werte am Erdboden sind, und es wäre also

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{gp}{p_0 v_0} \qquad \text{oder} \qquad p = Ce^{-\frac{g}{p_0 v_0} z} \quad .$$

Da für $z = 0$ $p = p_0$ sein sollte, so wäre

$$p = p_0 e^{-\frac{g}{p_0 v_0} z} = p_0 e^{-\frac{g \varrho_0}{p_0} z} \quad ,$$

wo ϱ_0 die Dichtigkeit am Erdboden ist. Nach dieser Formel wäre p erst Null, wenn $z = \infty$ ist.

Bei **konvektivem Gleichgewicht** dagegen, also bei adiabatischem Zusammenhang zwischen p und v ist $pv^k = p_0 v_0^k$ und daher

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{gp^{\frac{1}{k}}}{p_0^{\frac{1}{k}} v_0} = -g\varrho_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{k}} \quad .$$

Daraus folgt, wenn $1/k = \alpha$ gesetzt wird

$$p^{-\alpha} dp = -g\varrho_0 p_0^{-\alpha} dz$$

und

$$\frac{1}{1-\alpha}[p^{1-\alpha} - p_0^{1-\alpha}] = -g\varrho_0 p_0^{-\alpha} z \quad ,$$

also

$$p^{\frac{k-1}{k}} = p_0^{\frac{k-1}{k}} - \frac{k-1}{k} \varrho_0 g p_0^{-\frac{1}{k}} z \quad .$$

Das ist der Zusammenhang zwischen dem Drucke p und der Höhe z bei adiabatischem Gleichgewicht. Der Druck wird Null in einer Höhe H, die sich bestimmt aus

$$H = \frac{k}{k-1} \frac{1}{\varrho_0 g} p_0 \quad .$$

Für

$$p_0 = 1013650 \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{sec}^2} \, , \quad g = 981 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2} \, , \quad \varrho_0 = \frac{1}{773,3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \, , \quad k = 1,41$$

wird

$$H = 27\,480 \text{ m} \quad .$$

Die Änderung der Temperatur mit der Höhe über dem Erdboden ergibt sich folgendermaßen.

Digitized by Google

Da für adiabatischen Zusammenhang

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-\alpha} = \frac{T}{T_0}$$

ist und

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-\alpha} - 1 = -(1-\alpha)\frac{g\varrho_0}{p_0} z \quad .$$

ist, so ist

$$\frac{T}{T_0} - 1 = -\frac{k-1}{k}\frac{g\varrho_0}{p_0} z \quad .$$

Da nun

$$\frac{p_0}{\varrho_0} = R T_0 \quad \text{und} \quad R = J c_p \left(\frac{k-1}{k}\right)$$

ist, so ist

$$T = T_0 - \frac{g}{J c_p} z \quad .$$

Der Temperaturgradient $-dT/dz$ ist also $= g/Jc_p$. Da

$$c_p = 0{,}2375 \quad , \quad J = 4{,}18 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{cal}} \quad ,$$

so wird

$$\frac{dT}{dz} = -0{,}0099^0 \frac{\text{Grad}}{\text{Meter}} \quad ,$$

so daß auf je 100 m etwa 1^0 Temperaturabnahme eintritt, was mit der Erfahrung übereinstimmt.[1]

7. Im vorhergehenden haben wir stets angenommen, daß das Gas umkehrbare Prozesse ausführt. Diese haben uns Eigenschaften des Gases im Gleichgewichtszustand kennen gelehrt, nämlich die Eigenschaft, daß $\partial U/\partial v = 0$ ist. Diese Eigenschaft ist unabhängig davon, ob das Gas nun wirklich einen umkehrbaren Prozeß ausführt. Durch die bloße Möglichkeit eines umkehrbaren Prozesses ergeben sich aus dem zweiten Hauptsatze hier und in allen folgenden Fällen Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Körper im Gleichgewichtszustand und diese sind ganz unabhängig davon, ob ein solcher umkehrbarer Prozeß nun wirklich ausgeführt wird, oder sogar davon, ob er überhaupt ausführbar ist — was er streng genommen niemals ist.

Wenn ein wirklicher, das heißt nicht umkehrbarer Prozeß zu einem Endzustand führt, so gilt für diesen Endzustand auch wieder die Eigenschaft, die aus der Betrachtung umkehrbarer Prozesse für das Gleichgewicht gewonnen wurde. Dagegen für die einzelnen Vorgänge während der Veränderung selbst braucht sie nicht zu gelten. Sie wird nun allerdings um so angenäherter erfüllt sein, je langsamer die nicht umkehrbaren Prozesse vor sich gehen, je mehr sie sich also den umkehrbaren nähern. Die Eigenschaft der idealen Gase, daß $\partial U/\partial v = 0$ ist, braucht nicht zu gelten für einen tumultuarischen Prozeß, den das Gas etwa ausführt, indem es etwa in ein leeres Gefäß einströmt. Aber für das Endresultat dieses Prozesses, welches wieder einen Gleichgewichtszustand darstellt, gilt die Gleichung wieder. Was sich bei den nicht umkehrbaren Prozessen ändert, ist in jedem Falle nur der Betrag der zugeführten Wärme

---

[1] W. THOMSON, Proc. Manch. Soc. **2.** 170. 1862. MOHN und GULDBERG, Österr. Meteor. Ztschr. **9.** 321. 1874.; s. SCHREIBER, Meteor. Ztschr. **11.** 464. 1894. S. LÖWENHERZ, Diss. Greifswald 1901; Beibl. **25.** 257. 1901. Über die entsprechenden Verhältnisse bei feuchter Luft s. O. NEUHOFF, Diss. Berlin 1900; Beibl. **26.** 156. 1902. Über das Gleichgewicht unter dem Einfluß der Schwere s. F. M. EXNER, DRUDES Ann. **7.** 683; **9.** 967. 1902. A. SCHMID, ibid. **8.** 924. 1902.

Digitized by Google

und der Betrag der geleisteten Arbeit, die nun je nach den Umständen ganz verschieden sein können. Gültig bleibt auch für jeden nicht umkehrbaren Prozeß, daß

$$\delta Q = d U + \delta W$$

ist, als Ausdruck des Satzes der Erhaltung der Energie. Dagegen ist nicht mehr richtig der Satz, daß

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

ist, für einen Kreisprozeß. Vielmehr zeigt sich stets, daß, wenn man die wirklich zugeführten Wärmemengen mit der Temperatur der Quelle von der sie herrühren, dividiert, daß dann für den ganzen Prozeß

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

ist.

8. Wir wollen zwei Beispiele von nicht umkehrbaren Prozessen berechnen, die sich beide auf Versuche von JOULE beziehen. Der erste bestand darin, daß JOULE[1] in einen Rezipienten Luft auf den Druck von 22 Atm. brachte und diese dann in die Atmosphäre ausströmen ließ. Der Rezipient befand sich in einem Kalorimeter. Damit die ausströmende Luft ihre Temperatur möglichst beibehielt, strömte sie zunächst durch ein langes Schlangenrohr, welches in dem Kalorimeter lag. So erfuhr die ganze Luftmasse zugleich mit dem Kalorimeter nur eine sehr kleine Abkühlung, welche gemessen wurde. Bezeichnet P den Atmosphärendruck, v das Anfangsvolumen des Gases (bei 22 Atm.), V das Endvolumen des Gases (bei Atmosphärendruck), so bestand die ganze nicht umkehrbare Arbeit in diesem Prozeß darin, daß sich das Gas gegen P ausgedehnt hat. Dieser Prozeß ist nicht umkehrbar, weil der Druck im Rezipienten in jedem Moment größer war, als der Druck der Atmosphäre. Die von dem Gase geleistete Arbeit ist also kleiner, als sie hätte sein können. Sie beträgt nur, wenn V das Endvolumen, v das Anfangsvolumen ist

$$P(V - v) \quad .$$

Der erste Hauptsatz liefert nun die Gleichung

$$Q = U_2 - U_1 + P(V - v) \quad .$$

Da die Temperatur des Gases nahezu unverändert bleibt, so ist $U_2 - U_1 = 0$, und daher

$$Q = P(V - v) \quad ,$$

oder, wenn man Q kalorisch mißt,

$$J Q = P(V - v) \quad ,$$

woraus JOULE die Zahl J bestimmte.

Wenn wir das Gas auf umkehrbarem Wege bei der Temperatur T von seinem ursprünglichen Drucke p und dem Volumen v auf den Enddruck P und zum Endvolumen V gebracht hätten, so wäre die dazu nötige Wärmemenge

$$Q' = \int_v^V p\, d v = R T \int_v^V \frac{d v}{v} = R T \log \frac{V}{v} \quad .$$

[1] P. JOULE, Das mechanische Wärmeäquivalent, übersetzt von SPRENGEL, p. 56, siehe oben p. 542.

Digitized by Google

Die Änderung der Entropie ist also dabei

$$S_2 - S_1 = \frac{Q'}{T} = R \log \frac{V}{v} \quad ,$$

während bei dem wirklich ausgeführten, nicht umkehrbaren Prozeß

$$\frac{Q}{T} = \frac{P(V-v)}{T} = \frac{PV}{T}\left(1 - \frac{v}{V}\right) = R\left(1 - \frac{v}{V}\right)$$

ist. Da, wie man leicht erkennt,

$$\left(1 - \frac{v}{V}\right) < \log \frac{V}{v} \quad ,$$

so sieht man, daß

$$\frac{Q}{T} < S_2 - S_1 \quad .$$

Bei einem geschlossenen Prozeß, bei dem man das Gas auf umkehrbarem Wege auf den Anfangsdruck und das Anfangsvolumen zurückführen würde, wäre also

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T} < 0 \quad ,$$

wie es sein soll.

9. Diese Versuche von JOULE schienen experimentell zu bestätigen, daß die Gleichung $\partial U / \partial v = 0$ tatsächlich für die Luft gültig sei, daß die Luft also streng dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz folgt. Indes ist dieser Versuch doch nicht genau genug, um etwaige kleine Abweichungen der Luft von dem idealen Gaszustand erkennen zu können. Denn eine kleine Änderung der Temperatur der Luft würde auf das Kalorimeterwasser nur einen sehr geringen Einfluß haben können, da der Wasserwert des Rezipienten einen viel größeren hat.

Genauere Versuche zur Entscheidung dieser Frage haben deshalb JOULE und THOMSON[1] nach einer sehr sinnreichen Methode angestellt. Sie ließen einen Luftstrom stationär durch ein Rohr strömen, in welchem ein Wattepfropf so angebracht war, daß derselbe den Durchgang der Luft verzögerte, daß also vor und hinter dem Wattepfropf eine Druckdifferenz vorhanden war, die, wenn die ganze Strömung stationär verlief, ebenfalls stationär war. Bei den einzelnen Versuchen, bei denen hinter dem Wattepfropf der Druck $P = 1$ Atm. herrschte, war vor dem Pfropf der Druck $p = 1{,}43$; $2{,}26$; $8{,}18$ Atm. Es wurde nun tatsächlich beobachtet, daß hinter dem Pfropf die Temperatur der Luft etwas niedriger war, als vor demselben, nämlich in den drei Versuchen um $0{,}108^0$; $0{,}363^0$; $1{,}10^0$ C (JOULE-KELVINsches Pfropfenexperiment). Da der Vorgang stationär ist, alle Temperaturen konstant bleiben, so wird im ganzen nur diejenige Arbeit geleistet, welche dazu nötig ist, um die Luft aus dem Zustand vor den Pfropf in den Zustand hinter den Pfropf zu bringen. (Die Arbeit, die dazu nötig ist, um die lebendige Kraft des strömenden Gases zu ändern, da es hinter dem Pfropf eine andere lebendige Kraft als vor demselben hat, ist bei den vorhandenen Geschwindigkeiten so klein, daß sie zu vernachlässigen ist.) Um die Arbeit zu berechnen, nehmen wir an, daß eine Masseneinheit Gas durch jeden Querschnitt strömt. Hinter dem Pfropf herrscht der Druck P. Hat das Gas hinten eine solche Dichtigkeit, daß das Volumen der Masseneinheit V ist, so ist die Arbeit, die das Gas gegen den Druck P leistet, während eine Masseneinheit durchströmt, gleich PV. Vor dem Pfropf sind p und v die entsprechen-

[1] W. THOMSON (Lord KELVIN) und P. JOULE, Phil. Trans. 1854. p. 321; 1862. p. 579.

Digitized by Google

den Größen und da hier der Druck p die Arbeit leistet, so kommt die Arbeit pv negativ zu der obigen hinzu. Die ganze nach außen geleistete Arbeit ist also für jede strömende Gewichtseinheit

$$PV - pv \quad .$$

Vor dem Pfropf möge die Temperatur t, hinter dem Pfropf T herrschen. Ist U_1 die Energie der Gewichtseinheit Gas vor dem Pfropf, U_2 hinter dem Pfropf, so liefert der erste Hauptsatz die Gleichung

$$Q = U_2 - U_1 + PV - pv \quad .$$

Nehmen wir an, daß die Änderungen von p, v, T alle unendlich klein seien, so wird diese Gleichung

$$\delta Q = dU + d(pv) \quad .$$

Nun ist, wenn wir Druck und Temperatur als unabhängige Variable nehmen

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial T} dT \quad .$$

Da nun die beiden Hauptsätze ergeben

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\partial S}{\partial T} \quad , \qquad \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right) = \frac{\partial S}{\partial p} \quad ,$$

so erhält man durch Bildung der Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)\right]$$

den Ausdruck

$$\frac{\partial U}{\partial p} = - T\frac{\partial v}{\partial T} - p\frac{\partial v}{\partial p} \quad .$$

Ferner ist [s. oben p. 602, Formel (9)]

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_p - p\frac{\partial v}{\partial T} \quad ,$$

so daß wir haben

$$\text{(1)} \quad dU = \left(C_p - p\frac{dv}{dT}\right)dT - \left(T\frac{dv}{dT} + p\frac{dv}{dp}\right)dp = C_p dT - T\frac{dv}{dT}dp - p\,dv \quad .$$

Nun ist die Wärmemenge, die unserem System von außen zugeführt wird, gleich Null, die ganze Arbeit wird auf Kosten der inneren Energie geleistet[1], d. h. es ist

$$\text{(2)} \qquad dU = - d(pv) = - v\,dp - p\,dv \quad .$$

Setzt man die rechten Seiten beider Gleichungen einander gleich, so erhält man

$$C_p dT - T\frac{dv}{dT}dp = - v\,dp \quad ,$$

also

$$\text{(3)} \qquad \frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{dv}{dT} - v\right) \quad .$$

---

[1] Eine Anordnung, wie der JOULE-THOMSONsche Versuch statt adiabatisch vielmehr isotherm geführt werden kann, gibt E. BUCKINGHAM, Phil. Mag. (6) **6**. 518. 1903.

Digitized by Google

Falls das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz genau folgen würde, wäre

$$T\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}T = v \quad , \qquad \text{also} \qquad \frac{dT}{dp} = 0 \quad .$$

Es würde also keine Temperaturänderung bei der Druckänderung dp auftreten. In Wirklichkeit trat bei den Versuchen von JOULE und THOMSON eine Abkühlung auf, und die Versuche beweisen daher direkt, daß die Luft und die Kohlensäure, mit denen experimentiert wurde, Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz, schon bei den Druckintervallen, von denen hier die Rede ist, aufweisen.

Die Temperaturerniedrigung ergab sich experimentell der Druckerniedrigung proportional (bei einer und derselben Temperatur). Es war nämlich bei der Temperatur 17°

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}2502;\ 0{,}2637;\ 0{,}2439;\ 0{,}2881;\ 0{,}2606;\ 0{,}2531;\ 0{,}2568 \quad .$$

Bei höheren Temperaturen wurde diese Größe kleiner und zwar umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur, so daß man als Resultat der Versuche schreiben kann

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2} \quad ,$$

worin α eine Konstante ist, nämlich $\alpha = 0{,}28\ (273)^2$ für Luft, und $\alpha = 1{,}39\ (273)^2$ für Kohlensäure.[1] Für Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ergibt sich umgekehrt Erwärmung.

Man könnte aus diesem Werte von dT/dp die wirkliche Zustandsgleichung der Gase herleiten, wenn man C_p als konstant ansieht. Dann hat man nämlich die Differentialgleichung

$$T\frac{dv}{dT} - v = \frac{C_p\alpha}{T^2} \qquad \text{oder} \qquad T^2\frac{d}{dT}\left(\frac{v}{T}\right) = \frac{C_p\alpha}{T^2} \quad ,$$

woraus folgt

$$\frac{v}{T} = -\frac{C_p\alpha}{3}\frac{1}{T^3} + \text{const} \quad .$$

Wenn für $T = \infty$

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

sein soll, so ergibt sich

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2} \quad ,$$

wo β eine Konstante ist.

Indes ist die Konstanz von α ebensowenig sicher, wie die von C_p, und daher ist diese Zustandsgleichung ohne hervorragenden Wert. Auch ist sie nur aus Versuchen mit nicht allzu hohen Drucken abgeleitet und kann daher nur Anspruch darauf machen, etwa in dem beobachteten Temperatur- und Druckintervall die Abweichungen vom idealen Gaszustand darzustellen.[2] Weiter unten

---

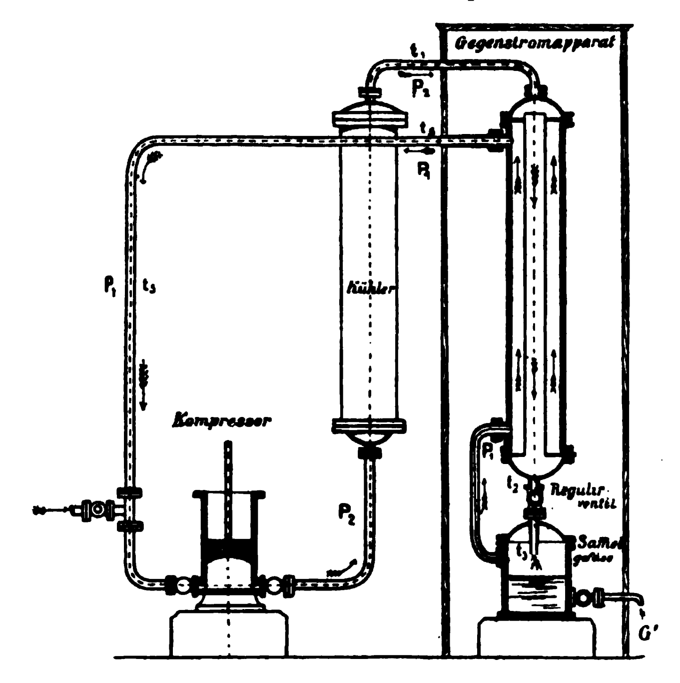
[1] S. weiter W. NATANSON, WIED. Ann. **31.** 502. 1887. Auch F. E. KESTER (Phys. Ztschr. **6.** 44. 1905) hat Messungen über dT/dp für Kohlensäure angestellt, die nicht ganz mit denen von NATANSON stimmen. — [2] Eine Erweiterung dieser Zustandsgleichung gibt H. L. CALLENDAR, Proc. Roy. Soc. **67.** 266. 1900. Er setzt nämlich

$$v = \frac{RT}{p} - c_0\left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad ,$$

Digitized by Google

werden wir sehen, daß man aus der VAN DER WAALSschen Formel die JOULE-KELVINschen Werte erhalten kann.[1]

10. Die Abkühlung, die ein Gas erfährt, wenn es von höherem Drucke durch einige Öffnungen auf niederen Druck übergeführt wird, ist in genialer Weise zuerst von LINDE[2] benutzt worden, um die Verflüssigung der Luft zu bebewirken (LINDEsche Luftverflüssigungsmaschine). Das Prinzip derselben und die erste Ausführung zeigt Figur 114. Durch eine Saug- und Druckpumpe, den Kompressor, wird ausgesaugte Luft vom Drucke P_1 (ungefähr 22 Atm.) auf den



Figur 114.

Druck P_2 (etwa 65 Atm.) gebracht. Sie passiert dann einen Kühler, ein etwa mit Eis gefülltes Gefäß, so daß sie die Temperatur 0 erlangt und gelangt nun in den wichtigsten Teil des Apparats, den Gegenstromapparat. Dieser enthält zwei ineinander gelegte Rohrspiralen von 100 m Länge und 3 bezw. 6 cm lichtem Durchmesser, die voneinander und nach außen durch Schafwolle isoliert sind. Die Luft vom Drucke P_2 und der Temperatur 0^0 strömt durch die innere Spirale, gelangt an ein Regulierventil und strömt durch eine Öffnung in das Sammelgefäß, in welchem der Druck P_1 herrscht. Bei diesem Durchströmen verliert sie pro Atmosphäre Druckunterschied etwa $^1/_4{}^0$ an Temperatur, hat also hier bei

worin T_0 eine normale Temperatur, etwa 273, ist. n ist bei einem m-atomigen Gase $n = m + \frac{1}{2}$. Der Verfasser wendet diese Formel speziell auf Wasserdampf an, wo $n = 3{,}5$ ist. Siehe ferner P. v. BEVAN, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 127. 1903.

[1] S. weiter V. LEMOINE, Journ. de Phys. (2) **9**. 99. 1890. W. NATANSON, WIED. Ann. **31**. 502. 1887. N. SCHILLER, ibid. p. **40**. 149. 1890. E. F. J. LOVE, Phil. Mag. (5) **48**. 106. 1899. A. LEDUC, C. R. **128**. 88. 1899. W. WITKOWSKI, Bull. Ac. de Cracovic 1898. p. 282. J. ROSE INNES, Phil. Mag. (5) **45**. 228. 1898. Aus dessen Formel für die Kältewirkung $e = \alpha / T - \beta$ ergibt sich für Wasserstoff die Inversionstemperatur, bei der der JOULE-THOMSONsche Kühleffekt eintritt, zu $-79{,}30$. Von K. OLSZEWSKI wurde diese Temperatur direkt zu $-80{,}5$ (DRUDEs Ann. **7**. 818. 1902) gefunden. — [2] C. LINDE, WIED. Ann. **57**. 328. 1896. Wegen der Priorität von LINDE gegenüber anderen siehe die Veröffentlichung von M. SCHRÖTER, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure **39**. 1157. 1895.

Digitized by Google

48 Atmosphären Druckunterschied etwa eine Temperatur t_3 von -11^0. Diese abgekühlte Luft vom Drucke P_1 wird aber nun durch das äußere Rohr des Gegenstromapparats der neu ankommenden entgegengeführt, so daß ein Wärmeaustausch entsteht, bei dem sie sich etwa bis auf die Temperatur t_1 erwärmt, während die neu ankommende Luft, auf etwa t_3 abgekühlt, an dem Regulierventil ankommt und nun beim nochmaligen Durchströmen wieder an Temperatur ebensoviel oder noch mehr verliert, so daß selbsttätig die Temperatur der ausströmenden Luft sich immer mehr erniedrigt, bis sie (unter dem Drucke P_1) flüssig wird. Weiteres über diese Luftverflüssigungsmaschine ist in dem Aufsatz „Verflüssigung von Gasen" enthalten.

11. Aus dem JOULE-KELVINschen Versuch kann man auch ein Mittel entnehmen, um die mit einem Luftthermometer gemessenen Temperaturen auf absolute Temperaturen umzurechnen. Denn da die Abkühlung, die bei einem Versuch beobachtet wird, eben beweist, daß die Luft kein ideales Gas ist, so sind die mit dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen auch nicht absolute Temperaturen.

Es mögen nun t die mit dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen bedeuten, T wieder die absoluten.

Die Gleichung (3) wird, wenn man aus ihr dv/dT darstellt

$$T\frac{dv}{dT} = v + C_p\frac{dT}{dp} \quad .$$

Setzen wir nun $T = \varepsilon t$, wo ε das gesuchte Verhältnis zwischen der absoluten Temperatur und der mit dem Luftthermometer gemessenen ist, so ist

$$T\frac{dv}{dT} = v + C_p\varepsilon\frac{dt}{dp} \quad .$$

$C_p\varepsilon$ ist dann die spezifische Wärme des Gases, gemessen mit dem Luftthermometer, c_p. Denn es ist

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT} \quad , \qquad c_p = \frac{(\delta Q)_p}{dt} \quad , \qquad \text{also} \qquad c_p = \varepsilon C_p \quad .$$

Ferner ist dt/dp die kleine Temperaturerniedrigung, pro Druckeinheit, die aus dem JOULEschen Versuch resultiert, gemessen in Graden des Luftthermometers. Es folgt

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v + c_p\dfrac{dt}{dp}} = \frac{dv}{v\left(1 + \dfrac{c_p}{v}\dfrac{dt}{dp}\right)} = \frac{dv}{v}\left(1 - \frac{c_p}{v}\frac{dt}{dp}\right) \quad ,$$

also

$$\log T = \log v - \int \frac{c_p}{v^2}\frac{dt}{dp}dv + C \quad .$$

Die Größe

$$\int \frac{c_p}{v^2}\frac{dt}{dp}dv$$

ist zwischen beliebigen Grenzen von v leicht auszurechnen, indem man für dt/dp den aus den Versuchen von JOULE-KELVIN ermittelten Wert f nimmt. Bezeichnet man das Integral zwischen zwei Grenzen v_1 und v_2 mit m

$$m = \int_{v_1}^{v_2} \frac{c_p}{v^2}\frac{dt}{dp}dv$$

Digitized by Google

und wendet die obige Gleichung auf diese beiden Volumina an, so wird

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{v_2}{v_1} e^{-m} \quad .$$

Die Größe e^{-m} gibt also die Korrektion an, die an den am Luftthermometer abgelesenen Volumina angebracht werden muß, damit die Angaben desselben absolute Temperaturen sind.[1]

II. Beliebige feste, flüssige oder gasförmige homogene Körper.

12. Während wir für ideale Gase die vollständige Zustandsgleichung

$$f(v p T) = 0$$

kennen, ist bei wirklichen Gasen ebenso wie bei Flüssigkeiten und festen Körpern ihre genaue Form bisher nicht angebbar. Trotzdem kann man aus den beiden Hauptsätzen doch Beziehungen zwischen thermischen und mechanischen Größen im Gleichgewichtszustand ermitteln, Beziehungen, welche zwischen bestimmten, angebbaren Eigenschaftskoeffizienten der Substanz bestehen.

Um diese Beziehungen zu finden, nehmen wir zunächst an, daß wir die Gewichtseinheit (1 g) eines homogenen festen oder flüssigen Körpers (Metall, Wasser u. s. w.) oder auch eines nicht idealen Gases haben, daß an der Oberfläche desselben der Druck p überall senkrecht angreift, und daß der Zustand des Körpers von zwei Variablen, die wir zunächst unbestimmt als x und y bezeichnen wollen, abhängt. Setzen wir, wie oben p. 592, die Wärmemenge δQ, welche dem Körper zugeführt werden muß, wenn sich x um dx und y um dy ändert,

$$\delta Q = M dx + N dy \quad ,$$

so liefern die beiden Hauptsätze die Doppelgleichungen

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x} \quad , \qquad N = \frac{\partial U}{\partial y} + p \frac{\partial v}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y} \quad ,$$

also durch passende Differentiation

$$(1) \qquad \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \quad ,$$

$$(2) \qquad \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{T} \left(M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

und durch Gleichsetzung der rechten Seiten

$$(3) \qquad M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} = T \left(\frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad .$$

Nehmen wir nun speziell an, daß x und y zwei von den drei Größen p, v, T sind, durch welche der Zustand des Körpers bestimmt sei, so haben einige dieser Differentialquotienten und die Größen M und N einfache Bedeutung.

I. Setzen wir

$$x = T \quad , \qquad y = v \quad .$$

Aus

$$\delta Q = M dT + N dv$$

---

[1] W. L. Callendar, Phil. Mag. (6) **5.** 48. 1903. Siehe G. Lippmann, C. R. **95.** 1058. 1882. B. Weinstein, Dissert. Berlin 1881. L. Boltzmann, Wied. Ann. **53.** 948. 1894. Siehe auch H. Pellat, C. R. **136.** 809. 1903.

Digitized by Google

folgt, daß $M = C_v$ ist, wo C_v die spezifische Wärme des Körpers bei konstantem Drucke ist.

Die Gleichung (3) liefert

$$-N = -T\frac{\partial p}{\partial T} \quad .$$

Es wird also

$$\delta Q = C_v dT + T\frac{dp}{dT}dv \quad . \tag{4}$$

Die ersten beiden Gleichungen liefern übereinstimmend

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \quad . \tag{5}$$

II. Setzen wir

$$x = T \quad , \qquad y = p \quad ,$$

so folgt aus

$$\delta Q = M dT + N dp \quad ,$$

daß $M = C_p$ ist, wo C_p die spezifische Wärme bei konstantem Drucke ist.

Die Gleichung (3) liefert

$$-N = T\frac{\partial v}{\partial T} \quad .$$

Es wird also

$$\delta Q = C_p dT - T\frac{\partial v}{\partial T} \quad . \tag{6}$$

Die ersten beiden Gleichungen ergeben

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \quad . \tag{7}$$

III. Setzen wir

$$x = v \quad , \qquad y = p \quad ,$$

so liefert die Gleichung (3)

$$M\frac{\partial T}{\partial p} - N\frac{\partial T}{\partial v} = T \quad , \tag{8}$$

während die beiden ersten Gleichungen liefern

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial v} = 1 \quad . \tag{9}$$

Die in diesen drei Systemen auftretenden sechs Differentialquotienten

$$\frac{\partial v}{\partial T} \;, \quad \frac{\partial p}{\partial T} \;, \quad \frac{\partial p}{\partial v} \;, \quad \frac{\partial T}{\partial v} \;, \quad \frac{\partial v}{\partial p} \;, \quad \frac{\partial T}{\partial p}$$

sind ausführlicher folgendermaßen zu schreiben.

Da bei der Bildung von $\partial v/\partial T$ die dritte Variable p als konstant zu betrachten ist, so ist ausführlich

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad ,$$

wenn man durch den angehängten Index bezeichnet, daß die betreffende Größe bei der Bildung des Differentialquotienten konstant erhalten bleibt.

Die sechs Differentialquotienten sind also, ausführlich geschrieben, folgende:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \;, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \;, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \;, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \;, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \;, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \quad .$$

Digitized by Google

Da nun immer eine Variable konstant bleibt, so ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} \quad , \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} \quad , \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad .$$

Diese Differentialquotienten haben aber einfache physikalische Bedeutung.

Die Größe $(\partial v/\partial T)_p$ ist gleich dem Verhältnis der Volumenzunahme des Körpers (bei konstantem Drucke) zu der Temperaturzunahme, die sie bedingt. Ist also α der thermische Ausdehnungskoeffizient des Körpers, d. h. wird gesetzt

$$v = v_0(1 + \alpha t) = v_0[1 + \alpha(T - 273^0)] \quad ,$$

so ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v_0 \alpha$$

und v_0 ist das Volumen von 1 g des Körpers bei $t = 0^0$ und dem Drucke p. Entsprechend ist die Größe $(\partial v/\partial p)_T$ gleich dem Verhältnis einer Volumenzunahme zu einer Druckzunahme, die sie bedingt (bei konstanter Temperatur). Bezeichnen wir also mit $\varkappa$ den Kompressibilitätskoeffizienten des Körpers, d. h. setzen wir

$$v = V_0(1 - \varkappa p) \quad ,$$

so ist

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - V_0 \varkappa \quad ,$$

wo V_0 das Volumen von 1 g des Körpers bei $p = 1$ Atm. und der beliebigen Temperatur T ist.

Endlich ist die Größe $(dp/dT)_v$ gleich der Zunahme des Druckes, den der Körper bei konstantem Volumen ausübt, wenn die Temperatur um dT steigt. Man kann diese Größe bis auf eine Konstante als den Pressungskoeffizienten des Körpers b bezeichnen. Setzen wir nämlich

$$p = p_0(1 + bt) \quad , \qquad \text{also} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p_0 b \quad .$$

Um die Größen v_0, V_0, p_0 nicht in den Rechnungen immer mitzuführen, wollen wir die drei Größen α', $\varkappa'$, b' einführen, indem wir setzen

$$\alpha v_0 = \alpha' \quad , \qquad \varkappa V_0 = \varkappa' \quad , \qquad b p_0 = b' \quad .$$

Die drei Größen α', $\varkappa'$, b' stehen aber in einer Beziehung zueinander. Da nämlich allgemein

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

ist, so ist bei konstantem Volumen

$$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp_v + \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT_v \quad ,$$

also

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

oder

$$b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'} \quad . \tag{10}$$

Digitized by Google

Tragen wir nun diese Werte in die Gleichungen (4) und (6) ein, so wird

$$\delta Q = C_v \, d T + T b' \, d v \quad , \tag{11}$$

$$\delta Q = C_p \, d T - T \alpha' \, d p \quad , \tag{12}$$

wozu wir als dritte Gleichung noch durch Elimination von dT erhalten

$$\delta Q = \frac{T}{C_p - C_v} (b' C_p \, d v + \alpha' C_v \, d p) \quad . \tag{13}$$

Man ersieht aus dieser Gleichung, daß im obigen Falle (III) die Größen M und N in Gleichung (8) und (9) die Bedeutung haben

$$M = \frac{T C_p}{C_p - C_v} b' \quad , \qquad N = \frac{T C_v}{C_p - C_v} \alpha' \quad . \tag{14}$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich zunächst ein allgemeiner Schluß auf die Differenz der spezifischen Wärmen C_p und C_v ziehen.

Wenden wir die Gleichung (12) auf den Fall an, daß der Körper konstantes Volumen behält, so schreibt sie sich

$$\delta Q_v = C_p \, d T_v - T \alpha' \, d p_v \quad ,$$

woraus sich ergibt, da

$$\left(\frac{\delta Q}{d T}\right)_v = C_v \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{d p}{d T}\right)_v = b'$$

ist

$$C_p - C_v = T \alpha' b' = T \frac{\alpha'^2}{\varkappa} = - T \frac{\left(\frac{d v}{d T}\right)_p^2}{\left(\frac{d v}{d p}\right)_T} \quad . \tag{15}$$

Diese Gleichung gibt allgemein die Differenz der spezifischen Wärmen für einen beliebigen Körper.

In dem Falle eines idealen Gases, das der Gleichung $p v = R T$ genügt, ist

$$\alpha' = \left(\frac{d v}{d T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad , \qquad \varkappa = - \left(\frac{d v}{d p}\right)_T = \frac{R T}{p^2} \quad ,$$

also

$$C_p - C_v = \frac{T \alpha'^2}{\varkappa} = R \quad ,$$

wie es sein soll (oben p. 617).

Durch Zuhilfenahme der Gleichung (15) schreibt sich die Gleichung (13) folgendermaßen

$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha'} d v + \frac{C_v}{b'} d p \quad , \tag{16}$$

also ist in Gleichung (14)

$$M = \frac{C_p}{\alpha'} \quad , \qquad N = \frac{C_v}{b'} \quad . \tag{17}$$

Daher liefert die Gleichung (9), in der M und N die hier ermittelten Werte haben

Digitized by Google

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{\alpha'}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{b'}\right) = 1 \quad ,$$

während die Gleichung (8) dasselbe ergibt, wie die Gleichung (15).[1]

13. Aus diesen Betrachtungen ergeben sich also folgende allgemein gültigen Gleichungen zwischen den thermischen und mechanischen Koeffizienten von beliebigen Körpern:

$$b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'} \text{ [Gleichung (10)]} \quad ,$$

$$C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{\varkappa'} \text{ [Gleichung (15)]} \quad ,$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{d^2 p}{dT^2} = T\frac{\partial b'}{\partial T} \text{ [Gleichung (5) und Definition von } b'] \quad ,$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{d^2 v}{dT^2} = -T\frac{\partial \alpha'}{\partial T} \text{ [Gleichung (7) und Definition von } \alpha'] \quad ,$$

(18)
$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{\alpha'}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{b'}\right) = 1 \quad .$$

So wie wir aus der Gleichung (12), indem wir sie auf konstantes Volumen angewendet haben, den Wert von $C_p - C_v$ ermittelt haben, können wir auch aus ihr, indem wir sie auf eine beliebige andere, konstant zu erhaltende Größe x anwenden, den Wert der spezifischen Wärme des Körpers für dieses konstante x, nämlich C_x erhalten. Es ist nämlich dann

$$\delta Q_x = C_p dT_x - T\alpha' dp_x \quad ,$$

also, da $\partial Q_x / dT_x = C_x$ ist

(19)
$$C_p - C_x = T\alpha'\left(\frac{dp}{dT}\right)_x \quad .$$

Ebenso ergibt sich aus Gleichung (11)

(20)
$$C_x - C_v = Tb'\left(\frac{dv}{dT}\right)_x \quad .$$

Die Gleichung (19) läßt sich z. B. anwenden, um die spezifische Wärme von Wasser zu berechnen, auf welches stets ein Druck von solcher Größe ausgeübt wird, daß das Wasser sich immer auf dem Gefrierpunkte befindet. Da die Experimente von J. THOMSON gezeigt haben, daß die Gefriertemperatur des Eises sich pro Atmosphäre um 0,0078° erniedrigt, so ist in diesem Falle

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = -\frac{10333}{0{,}0078}$$

[1] Weiteres s. PHILIPS, C. R. **86.** 1290. 1351. 1878. L. LEVY, ibid. **86.** 1391. 1878, und eine lange Diskussion zwischen L. LEVY, L. BOLTZMANN, H. F. WEBER, R. CLAUSIUS, DE SAINT VENANT. MASSIEU in C. R. **87.** 1878. Ferner G. R. DAHLANDER, Öfvers Vet. Akad. Handl. 1882. Nr. 4; Beibl. **7.** 447. E. WARBURG, Compt. Rend. des travaux de la Soc. Helv. des sc. nat. Bull. 1892. p. 9. A. SANDRUCCI, Rend. Ac. Lincei (5) **2.** 2. Sem. 253. 1893. BOGGIA-LERA, ibid. 556. J. E. TREVOR, Journ. of phys. Chemistry **3.** 523. 573. 1899; **4.** 570. 1900. B. WEINSTEIN, Thermodynamik und Kinetik der Körper. I. Braunschweig 1901. G. H. BURROWS, Journ. Phys. Chemistry **5.** 233. 1901.

Digitized by Google

und daher, da

$$C_x = C_p - T\alpha' \left(\frac{dp}{dT}\right)_x$$

$$C_x = C_p - 273 \frac{10333}{0{,}0078} 0{,}000000061 = 0{,}945 \quad ,$$

da $\alpha' = -0{,}000000061$ ist. C_p ist hier gleich 1 gesetzt.

Für Eis von 0^0 ist $\alpha' = +0{,}000000166$, also, wenn seine spezifische Wärme mit K bezeichnet wird

$$K_x = K_p + \frac{10333}{0{,}0078} \cdot 273 \cdot 0{,}000000166 = 0{,}631 \quad ,$$

während $K_p = 0{,}480$ ist.

14. Die drei Gleichungen, die wir abgeleitet haben

$$\delta Q = C_v dT + Tb' dv \quad , \qquad \delta Q = C_p dT - T\alpha' dp \quad ,$$

$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha'} dv + \frac{C_v}{b'} dp$$

ergeben nun für jede endliche Veränderung des Körpers die zu dieser Veränderung nötige Wärmemenge, wenn wieder der Weg der Veränderung angegeben ist, d. h. wenn eine Gleichung zwischen zweien der drei Variablen p, v, T gegeben ist. Man kann so nach der Wärmemenge fragen, die dem Körper bei konstantem Drucke oder bei konstanter Temperatur u. s. w. zugeführt werden muß, um eine bestimmte Veränderung hervorzubringen.

Man kann aber auch den Körper adiabatisch verändern, dann ändern sich zu gleicher Zeit Druck, Temperatur und Volumen. Bezeichnen wir solche Veränderungen, weil sich dabei die Entropie S nicht ändert, falls sie umkehrbar sind, durch angehängte S, so bestehen die drei Gleichungen

$$0 = C_v dT_S + Tb' dv_S \qquad \text{oder} \qquad \left(\frac{dv}{dT}\right)_S = -\frac{C_v}{Tb'} \quad ,$$

$$0 = C_p dT_S - T\alpha' dp_S \qquad \text{oder} \qquad \left(\frac{dp}{dT}\right)_S = +\frac{C_p}{T\alpha'} \quad ,$$

$$0 = \frac{C_p}{\alpha'} dv_S + \frac{C_v}{b'} dp_S \qquad \text{oder} \qquad \left(\frac{dv}{dp}\right)_S = -\frac{C_v}{C_p}\frac{\alpha'}{b'} \quad .$$

Führt man in diese Gleichungen für $C_p - C_v$ den Wert $T\alpha' b'$ ein, und bedenkt, daß $(dv/dT)_S$ den isentropischen Ausdehnungskoeffizienten α_S, ebenso $(dp/dT)_S$ den isentropischen Pressungskoeffizienten b_S, und $-(dv/dp)_S$ den isentropischen Kompressibilitätskoeffizienten $\varkappa_S$ bedeuten und setzt man auch hier $C_p/C_v = k$, so erhält man die drei Gleichungen

$$\alpha_S = -\frac{\alpha'}{k-1} \quad , \qquad b_S = \frac{b' k}{k-1} \quad , \qquad \varkappa_S = \frac{\varkappa'}{k} \quad .$$

Da k der Sache nach größer als 1 ist, so haben b_S und $\varkappa_S$ dasselbe Vorzeichen wie b' und $\varkappa'$, aber das Vorzeichen von α_S ist entgegengesetzt dem von α'. D. h., wenn ein Körper einen positiven Ausdehnungskoeffizienten hat, so wird bei adiabatischer (plötzlicher) Ausdehnung seine Temperatur erniedrigt, und wenn ein Körper einen negativen Ausdehnungskoeffizienten hat, so wird bei adiabatischer Ausdehnung seine Temperatur erhöht; bei adiabatischer Kompression findet im ersten Falle Erwärmung, im zweiten Abkühlung statt.

Digitized by Google

Der zweite Fall ist z. B. bei Wasser von 0^0, bei Jodsilber, bei Kautschuk vorhanden; der erste bei den meisten anderen Körpern.[1]

15. Die adiabatische Temperaturänderung bei plötzlicher Volumenänderung läßt sich auch quantitativ bestimmen. Aus der Gleichung

$$\delta Q = C_p dT - T\alpha' dp$$

ergibt sich, daß im Falle adiabatischer (plötzlicher) Änderung

$$C_p dT = T\alpha' dp$$

ist. Nehmen wir also etwa einen drahtförmigen Körper und hängen an diesen plötzlich ein Gewicht G an, welches pro cm^2 der Fläche einen Zug $Z = G/q$ ausübt (wo q der Querschnitt ist), so ist $dp = -Z$. Die zugehörige Temperaturerhöhung $dT = \vartheta$ ist dann

$$\vartheta = -\frac{T\alpha'}{q C_p} G \quad .$$

Da C_p hier mechanisch gemessen, also $C_p = Jc_p$ ist, wo c_p die gewöhnliche spezifische Wärme ist, so ergibt sich

$$\vartheta = -\frac{T\alpha'}{qJc_p} G \quad .$$

Diese Formel heißt die THOMSONsche Formel, da sie von diesem zuerst[2] abgeleitet ist. Ist der kubische Ausdehnungskoeffizient des Körpers α, so ist $\alpha' = \alpha v_0$, wo v_0 das Volumen von 1 g des Drahtes ist. Ist s das spezifische Gewicht des Drahtes und bezeichnet l_0 diejenige Länge des Drahtes, welche 1 g Masse hat, so ist

$$v_0 = l_0 q \quad , \qquad \alpha' = \alpha l_0 q \qquad \text{und} \qquad l_0 q s = 1 \quad ,$$

also

$$\alpha' = \frac{\alpha}{s} \qquad \text{und} \qquad \vartheta = -\frac{T\alpha}{sqJc_p} G \quad .$$

Da nun $sq = 1/l_0$ und $1/l_0 = w_0$ = der Masse von 1 cm Länge des Drahtes ist, so wird schließlich

$$\vartheta = -\frac{T\alpha}{Jc_p w_0} G \quad .$$

Diese Formel wurde zuerst von JOULE[3] experimentell geprüft. Sie ergab qualitativ richtige Resultate, indem z. B. Kautschuk sich entgegengesetzt verhielt, wie Metalle, aber sie gab quantitativ nicht vollkommene Resultate. Noch stärker waren die Differenzen, die EDLUND[4] bei einer erneuten experimentellen Untersuchung fand. Diese Differenzen aber beruhten darauf, daß die verschiedenen in die Formel eingehenden Größen nicht an demselben Material gemessen waren. Als HAGA[5] alle Größen direkt an demselben Material maß, ergab sich die Formel quantitativ genau richtig. Die Probe darauf besteht darin, daß man alle Größen ϑ, T, α, c_p, w mißt und dann das mechanische Wärmeäquivalent J daraus be-

[1] Experimente über $(dT/dp)_S$ haben in großem Maßstabe H. G. CREELMANN u. J. CROCKET, Proc. Roy. Soc. Edinb. **13.** 311. 1884—1885, sowie E. BURTON u. W. MARSHALL, Proc. Roy. Soc. **50.** 130. 1891 angestellt. E. P. PERMAN, W. RAMSAY und J. ROSE-JNNES (Proc. Roy. Soc. **60.** 336. 1897) haben bei flüssigem und verdampfendem Äthyläther die Beziehungen zwischen dem adiabatischen Elastizitätsmodul und dem Druck bezw. der Temperatur bestimmt. An Flüssigkeiten wurde die THOMSONsche Formel neuerdings geprüft von P. GALOPIN, Arch. sc. phys. (3) **31.** 382. 1894; siehe dagegen P. G. TAIT, Edinb. Proc. **19.** 133. 1891/92. K. ROGÓYSKI und G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 1. 1896. A. E. O. ANDERSSON, Dissert. Upsala 1898; Fortschr. d. Phys. **54.** 201. 1898. — [2] W. THOMSON, Edinb. Trans. **20.** 283. 1883. — [3] J. P. JOULE, Phil. Trans. **149.** 91. 1859. — [4] E. EDLUND, POGG. Ann. **126.** 539. 1865. — [5] H. HAGA, WIED. Ann. **15.** 1. 1882.

Digitized by Google

rechnet. Ergibt sich dieses richtig, so ist die Formel bestätigt, und sie bietet dann eben ein neues Mittel, um die Zahl J zu bestimmen.[1]

HAGA führte Messungen an einem Stahldraht und einem Neusilberdraht aus. Die einzelnen von ihm gemessenen Größen sind folgende:

1. Stahldraht	2. Neusilberdraht
$\vartheta = 0{,}1047$	$\vartheta = 0{,}1405$
$\alpha = 0{,}00001156$	$\alpha = 0{,}00000134$
$T = 273 + 17 = 290$	$T = 273 + 16{,}2 = 289{,}2$
$P = 21{,}715$ kg	$P = 17{,}134$ kg
$w = 0{,}014053$ kg	$w = 0{,}014849$ kg
$c_p = 0{,}1130$	$c_p = 0{,}0962$

Daraus ergibt sich

$J = 437{,}8$	$J = 428{,}1$

also in ziemlich guter Übereinstimmung mit den richtigen Werten von J.

16. Die oben entwickelten Formeln (5), (7), (8), (10), (15) gelten natürlich nicht bloß für feste und flüssige, sondern auch für gasförmige Körper. Für ideale Gase liefern sie aber nichts Neues, wohl aber für Gase, die vom idealen Zustand abweichen.

Bei idealen Gasen, bei denen $pv = RT$ ist, haben die drei Koeffizienten α', b', $\varkappa'$ folgende Werte

$$\alpha' = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} \quad ,$$

$$\varkappa' = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p^2} = \frac{v}{p} \quad ,$$

$$b' = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} \quad .$$

In der Tat ist $b' = \alpha'/\varkappa'$ [Formel (10)].

Daß

$$C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{k} = R$$

ist [Formel (15)], wurde schon oben gezeigt.

Die Gleichung (5) liefert

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial b'}{\partial T} = T\left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)_v^2 = 0 \tag{21}$$

Die Gleichung (7) liefert

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{d\alpha'}{dT} = -T\left(\frac{d^2 v}{dT^2}\right)_p = 0 \quad . \tag{22}$$

Die Gleichung (18) liefert, da nach (21) C_v von v und nach (22) C_p von p unabhängig ist

$$C_p\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{\alpha'}\right) - C_v\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{b'}\right) = 1 \quad , \qquad \frac{C_p}{\alpha'^2}\frac{\partial\alpha'}{\partial p} - \frac{C_v}{b'^2}\frac{\partial b'}{\partial v} = -1$$

---

[1] A. WASSMUTH, Berl. Ber. 97. 52. 1888; DRUDEs Ann. 11. 146. 1903; 13. 182. 1904. J. R. BENTON, Phys. Rev. 16. 11. 1903.

Digitized by Google

oder

$$\frac{C_p}{\alpha'^2}\frac{R}{p^2} - \frac{C_v}{b'^2}\frac{R}{v^2} = 1 \quad .$$

Das ist wieder $C_p - C_v = R$.

17. Falls man aber wirkliche Gase untersucht, die vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz abweichen, so geben die Gleichungen direkte Anhaltspunkte für die Änderungen von C_p mit dem Drucke und von C_v mit dem Volumen, vorausgesetzt, daß man die Zustandsgleichung der Gase kennt. Nehmen wir an, daß die Gase dem VAN DER WAALSschen Gesetz folgen

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

so lassen sich die drei Koeffizienten direkt, wenn auch zum Teil etwas mühsam, berechnen.

Der Pressungskoeffizient wird

$$b' = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad .$$

Um die beiden anderen Koeffizienten zu berechnen, müßten wir die kubische Gleichung auflösen

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

und daraus dv/dp und dv/dT bilden.

Leichter bilden sich die Werte

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p = \frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{R}\left[p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right] = \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{Rv^3(v-b)} \quad ,$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -\frac{1}{\varkappa'} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad ,$$

wodurch α' und $\varkappa'$ als Funktionen von v dargestellt sind.

Die Gleichung

$$C_p - C_v = Tb'\alpha'$$

liefert dann

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{v^3RT}(v-b)^2} \quad .$$

Nehmen wir zunächst an, daß a sehr klein sei, so daß es vernachlässigt werden kann, so erhalten wir

$$(C_p - C_v) = R \quad ,$$

wo aber R jetzt einen etwas anderen Wert hat, als bei einem idealen Gase. Nehmen wir nämlich als Volumeinheit des Gases dasjenige, welches es bei 1 Atm. und 273° hat, so ist im Falle eines idealen Gases

$$R \cdot 273 = 1 \quad ,$$

während in unserem Falle, für $a = 0$, ist:

$$R \cdot 273 = 1 - b \quad .$$

Digitized by Google

In zweiter Linie nehmen wir $b = 0$ an, dann wird

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{vRT}} ,$$

und wir sehen, daß $C_p - C_v$ nicht konstant, sondern von Volumen und Temperatur abhängig ist.

Zusammenfassend können wir setzen, wenn a und b kleine Werte haben, in erster Annäherung

$$C_p - C_v = R\left(1 + \frac{2a}{RTv^2}\right)(v - 2b) \tag{23}$$

oder noch einfacher, wenn man das Produkt ab vernachlässigt

$$C_p - C_v = R\left(1 + \frac{2a}{RTv}\right) .$$

Falls man aus der Differenz der spezifischen Wärmen das mechanische Wärmeäquivalent mit Genauigkeit bestimmen will, sind diese Korrekturen von Wichtigkeit.[1]

Da b' nur von v abhängig ist, so ist [Gleichung (5)]

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{db'}{dT} = T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0 ,$$

also C_v auch hier von v unabhängig.

Dagegen ist [Gleichung (7)]

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = - T\frac{d\alpha'}{dT} = - T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$$

nicht gleich 0.[2]

18. Auch der oben angeführte JOULE-KELVINNsche Versuch (p. 626) läßt sich aus der VAN DER WAALSschen Formel für die Abweichung der Gase vom MARIOTTEschen Gesetz sogar quantitativ berechnen.[3] Die Größe a/v^2 stellt nämlich den durch die inneren Kräfte erzeugten Druck dar. Bei der Ausdehnung eines Gases von v auf V wird also eine Zunahme der inneren Energie erzeugt:

$$\int_v^V \frac{a}{v^2}dv = a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V}\right) .$$

Es ist nämlich allgemein (oben p. 617)

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{dp}{dT} - p .$$

Also hier

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{a}{v^2}$$

und daher

$$(U_2 - U_1)_{T = \text{const}} = a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V}\right) .$$

[1] Ähnliche Betrachtungen s. in J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität, p. 77. — [2] Siehe E. H. AMAGAT, Journ. de Phys. (3) 5. 114. 1896; 9. 417. 1900. A. WITKOWSKI, Journ. de Phys. (3) 5. 123. 1896. A. DENIZOT, Ztschr. f. ges. Kälteindustrie 7. 234. 1900. J. D. VAN DER WAALS, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 1900. p. 379. — [3] J. D. VAN DER WAALS, l. c. p. 115.

Digitized by Google

Ist nun bei dem JOULE-KELVINschen Versuch der Druck vor dem Pfropfen p und das Volumen v, Temperatur t, hinter dem Pfropfen P, V, T, so bestehen die beiden Gleichungen:

$$PV + \frac{a}{V} - bP - \frac{ab}{V^2} = RT \quad ,$$

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = Rt \quad ,$$

Die Arbeitsdifferenz $PV - pv$, auf die es ankommt, ergibt sich daraus

$$PV - pv = R(T - t) + b(P - p) - a\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{v}\right) + ab\left(\frac{1}{V^2} - \frac{1}{v^2}\right) \quad .$$

Vernachlässigen wir ab und setzen

$$\frac{1}{V} = \frac{P}{RT} \quad \text{und} \quad \frac{1}{v} = \frac{p}{RT} \quad ,$$

wobei wir im letzten Ausdruck T statt t gesetzt haben, so wird

$$PV - pv = -R(t - T) + \left(\frac{a}{RT} - b\right)(p - P) \quad .$$

Dies ist die Leistung äußerer Arbeit durch die Ausdehnung. Außerdem wird noch die potentielle Energie vermehrt um

$$a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V}\right) = \frac{a}{RT}(p - P) \quad .$$

Durch die Leistung dieser Arbeit kühlt sich das Gas bei V um $T - t$ Grade ab. Ist also c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, so ist die abgegebene Wärmemenge

$$c_v(t - T) \quad .$$

Also haben wir

$$Jc_v(t - T) = -R(t - T) + \left(\frac{2a}{RT} - b\right)(p - P) \quad .$$

Da nun in erster Annäherung $Jc_v + R = Jc_p$ ist, so wird

$$Jc_p(t - T) = \left(\frac{2a}{RT} - b\right)(p - P) \quad .$$

Da für Luft in diesen Einheiten $a = 0{,}002312$, $b = 0{,}001970$, $c_p = 0{,}2377$ ist, so wird

$$t - T = 0{,}265\,(p - P) \qquad \text{oder} \qquad \frac{dT}{dp} = 0{,}265 \quad .$$

In der Tat fand JOULE bei 17° nahezu denselben Wert für dT/dp. Bei Kohlensäure wäre nach der Rechnung zu erwarten $dT/dp = 0{,}9$, während JOULE dafür 1,05 fand, was immerhin auf eine Ungenauigkeit der VAN DER WAALSschen Formel schließen läßt.[1]

[1] S. darüber auch E. BOUTY, Journ. de Phys. (2) **8.** 20. 1889. N. SCHILLER, WIED. Ann. **40.** 149. 1890. D. BERTHELOT, C. R. **130.** 1379. 1900. Eine genauere Formel für große Druckdifferenzen, wie sie bei der LINDEschen Maschine gebraucht werden, gibt J. D. VAN DER WAALS, Versl. Kon. Ak. Wetensk. Amsterdam 1899/1900. p. 441.

Digitized by Google

III. Verdampfung von einfachen Flüssigkeiten.

1. Die allgemeinen Gleichungen.

19. Es sei ein System gegeben, welches aus w Gramm einer Flüssigkeit und x Gramm des Dampfes dieser Flüssigkeit bestehe. Der Dampf sei irgendwo außerhalb der Flüssigkeit erzeugt worden und möge mit ihr in Berührung gebracht werden. Dieses System sei auf der Temperatur T und unter einem Drucke p gehalten und nehme dabei ein Volumen v ein. Wir wollen zunächst untersuchen, unter welchen Umständen dieses System im Gleichgewicht ist, d. h. bei welchen Werten von x und w keine Flüssigkeit mehr verdampft, bezw. kein Dampf mehr kondensiert wird. Wir bezeichnen das thermodynamische Potential von einem Gramm Flüssigkeit mit Φ_w, das von einem Gramm Dampf mit Φ_x. Sowohl Φ_w wie Φ_x sind Funktionen von p und T. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems ist dann

$$\Phi = w\,\Phi_w + x\,\Phi_x \quad .$$

Wenn die Flüssigkeitsmenge dx in Dampf übergeht, so ändert sich das thermodynamische Potential um $d\Phi$. Es wird nämlich dann

$$\Phi + d\Phi = (w - dx)\,\Phi_w + (x + dx)\,\Phi_x \quad ,$$

also

$$d\Phi = (\Phi_x - \Phi_w)\,dx \quad .$$

Da Φ_x und Φ_w beide Funktionen des herrschenden Druckes p und der herrschenden Temperatur T sind, so kann $\Phi_x - \Phi_w \gtreqless 0$ sein. Da aber bei jeder möglichen Veränderung Φ nur abnehmen darf, also $d\Phi$ negativ sein muß, so ergibt sich folgendes:

1. Ist $\Phi_x - \Phi_w > 0$, so muß dx negativ sein, d. h. es kann dann nicht Flüssigkeit verdampfen, sondern umgekehrt, es muß sich Dampf kondensieren.

2. Ist $\Phi_x - \Phi_w < 0$, so muß dx positiv sein. In diesem Falle muß also Flüssigkeit verdampfen.

3. Ist $\Phi_x - \Phi_w = 0$, so kann dx positiv oder negativ sein, ohne daß Φ sich ändert. Dann ist also ein Gleichgewichtszustand zwischen Dampf und Flüssigkeit vorhanden.

Die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ ist ausführlicher geschrieben

$$\Phi_x(p\,T) - \Phi_w(p\,T) = 0 \qquad \text{oder} \qquad p = f(T) \quad ,$$

d. h. im Gleichgewichtszustand des Systems ist der Druck p nur eine Funktion von T. Diesen Druck nennt man den Druck des gesättigten Dampfes. Wir bezeichnen ihn zum Unterschied von Drucken überhitzter Dämpfe mit P. Die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ gibt also die Dampfspannungskurve der betreffenden Flüssigkeit an. Stellt man die Werte von $\Phi_x - \Phi_w$ für alle Werte von p und T als Punkte einer Ebene dar, bezogen auf die Koordinatenachsen der p als Ordinaten, und der T als Abszissen, so trennt die Kurve $\Phi_x - \Phi_w = 0$ die ganze Ebene in zwei Teile. In dem einen Teile ist $\Phi_x - \Phi_w > 0$, in dem anderen $\Phi_x - \Phi_w < 0$. Gehen wir von einem Punkte der Grenzkurve aus nach oben, so kommen wir zu einem Punkte, welcher dasselbe T aber größeres p, etwa $p + dp$ hat. Für diesen ist also, wenn wir die auf die Grenzkurve bezogenen Größen durch einen Strich darüber charakterisieren:

$$\Phi_x - \Phi_w = \Phi_x(p + dp,\ T) - \Phi_w(p + dp,\ T) =$$

$$= \bar{\Phi}_x - \bar{\Phi}_w + dp\left(\frac{\partial \bar{\Phi}_x}{\partial p} - \frac{\partial \bar{\Phi}_w}{\partial p}\right) = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_x}{\partial p} - \frac{\partial \bar{\Phi}_w}{\partial p}\right) dp \quad .$$

Digitized by Google

Nun ist (nach p. 602)

$$\frac{\partial \Phi_x}{\partial p} = s \quad , \quad \frac{\partial \Phi_w}{\partial p} = \sigma \quad ,$$

wenn wir unter s das Volumen von 1 g gesättigtem Dampfe, unter σ das Volumen von 1 g Flüssigkeit verstehen. Man bezeichnet s als das spezifische Volumen des Dampfes, σ als das spezifische Volumen der Flüssigkeit. Da $s - \sigma$ positiv ist, so ist also oberhalb der Grenzkurve $\Phi_x - \Phi_w$ positiv, unterhalb negativ. D. h. oberhalb kann nur Dampf sich kondensieren, unterhalb nur Flüssigkeit verdampfen. Gehen wir ebenso von einem Punkte der Grenzkurve aus nach rechts, so bleibt p konstant, aber aus T wird $T + dT$. Der dort vorhandene Wert von $\Phi_x - \Phi_w$ ist also:

$$\Phi_x - \Phi_w = \bar{\Phi}_x - \bar{\Phi}_w + \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_x}{\partial T} - \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_w}{\partial T}\right)\right) dT = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_x}{\partial T} - \frac{\partial \bar{\Phi}_w}{\partial T}\right) dT \quad .$$

Da nun

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_x}{\partial T} = - S_x \quad , \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_w}{\partial T} = - S_w$$

ist (p. 602), wo S_x und S_w die Entropien von 1 g Dampf und 1 g Flüssigkeit sind, so ist rechts von der Kurve

$$\Phi_x - \Phi_w = - dT(S_x - S_w) \quad .$$

$S_x - S_w$ ist aber die Zunahme der Entropie beim Übergang von 1 g Flüssigkeit in Dampfform. Bezeichnen wir die zu diesem Übergang nötige zuzuführende Wärme mit ϱ, so ist ϱ die Verdampfungswärme der Substanz (bei dem betreffenden T bezw. P) und nach dem zweiten Hauptsatze ist

$$S_x - S_w = \frac{\varrho}{T} \quad ,$$

also ist rechts

$$\Phi_x - \Phi_w = - \frac{\varrho}{T} dT \quad .$$

Da ϱ positiv ist, ist also rechts $\Phi_x - \Phi_w$ kleiner, links größer als Null, und jede Veränderung, die rechts möglich ist, besteht in Verdampfung, links in Kondensation. Die Grenzkurve muß daher, um beiden Bedingungen zu genügen, von kleinen p und T an wachsen und eine Kurve sein, die die konkave Seite nach den größerem p und den kleinerem T hin besitzt.

Gehen wir auf der Grenzkurve selbst weiter um dP und dT, so ist

$$\Phi_x - \Phi_w = 0 \quad ,$$

also

$$\left(\frac{\partial \Phi_x}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_w}{\partial p}\right) dP + \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_x}{\partial T} - \frac{\partial \bar{\Phi}_w}{\partial T}\right) dT = 0$$

oder

$$(s - \sigma) dP - \frac{\varrho}{T} dT = 0 \quad ,$$

also

$$\varrho = T(s - \sigma) \frac{dP}{dT} \quad .$$

Wir haben in dieser Gleichung einen Zusammenhang zwischen der Verdampfungswärme der Substanz und den Größen s, σ, dP/dT. Dieselbe Gleichung läßt sich natürlich auch aus den CLAUSIUSschen Formeln ableiten.

Digitized by Google

20. Zu dem Zwecke betrachten wir ein System, welches aus 1 g der ganzen Substanz besteht, von welcher x Gramm dampfförmig, also $1-x$ Gramm flüssig seien. Wir nehmen als Resultat der obigen Entwickelung an, daß der Druck P des gesättigten Dampfes nur abhängig von der Temperatur, also insbesondere unabhängig von dem Volumen ist. Es sei die Substanz in einen Raum gebracht, dessen Volumen verändert werden kann. Dann ist auch x veränderlich. T und x seien die beiden unabhängigen Variablen. Setzen wir dann die zugeführte Wärmemenge δQ wieder

$$\delta Q = M dT + N dx \quad ,$$

so bedeutet $M = \delta Q_x / dT$ die spezifische Wärme der Substanz bei konstant erhaltener Dampfmenge. Es ist also, um diese spezifische Wärme einzuführen, nötig, die Temperatur des Systems zwar um dT zu erhöhen, zugleich aber dafür zu sorgen — durch Veränderung des Volumens — daß x dabei konstant bleibt. Da sich diese spezifische Wärme des Systems aus denen der Bestandteile zusammensetzt, so schreiben wir:

$$M = (1-x) C_x + x H_x \quad ,$$

wo C_x die spezifische Wärme der Flüssigkeit, und H_x die des Dampfes — bei konstantem x — ist. Es wird dann

$$M = x (H_x - C_x) + C_x \quad .$$

Die andere Größe N ist diejenige Wärmemenge, welche man bei konstanter Temperatur dem System zuführen muß, um die Menge $dx = 1$ g Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln. Es ist also $N = \varrho$, wo ϱ die Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist. Das Volumen des ganzen Systems bestimmt sich, wenn wir mit s das spezifische Volumen des Dampfes, mit σ das der Flüssigkeit bezeichnen, zu

$$v = (1-x)\sigma + xs = x(s-\sigma) + \sigma \quad .$$

Die beiden Doppelgleichungen aus den beiden Hauptsätzen lauten nun

$$M = \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial v}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad , \qquad N = \frac{\partial U}{\partial x} + P \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x} \quad .$$

Daraus folgt, durch Elimination von T bezw. S

$$\frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} \quad , \qquad \frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{N}{T}$$

oder durch Eintragung der Werte

$$\frac{d\varrho}{dT} - H_x + C_x = (s-\sigma) \frac{dP}{dT} \quad , \qquad \frac{d\varrho}{dT} - H_x + C_x = \frac{\varrho}{T} \quad .$$

Durch Kombination der beiden Gleichungen folgt dann

$$\varrho = T (s-\sigma) \frac{dP}{dT} \quad ,$$

dieselbe Gleichung, die wir schon oben gefunden hatten.[1]

Sind s, σ, dP/dT experimentell bekannt, so ergibt sich aus dieser Gleichung ϱ. Sie ist aber von CLAUSIUS zuerst dazu benutzt worden, um umgekehrt aus den von REGNAULT gegebenen Werten von ϱ und dP/dT und aus den bekannten Werten von σ und T vielmehr s, das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes zu berechnen. Es hat sich dabei gezeigt, daß man auf den gesättigten

[1] Eine andere Ableitung s. C. DIETERICI, DRUDES Ann. 6, 861. 1901.

Digitized by Google

Dampf nicht das GAY-LUSSACsche Gesetz anwenden darf. Würde dieses gelten, so würde

$$\frac{Ps}{T} = \text{const}$$

sein. In Wirklichkeit weichen die Werte von s wesentlich davon ab.[1] Die aus der Formel berechneten Werte von s sind dann experimentell mehrfach bestätigt worden (s. darüber den Artikel „Dämpfe").

21. Aus der ersten oder zweiten der obigen Gleichungen läßt sich dann der Wert von H_x entnehmen. Die darin vorkommende Größe C_x ist etwas abweichend von der gewöhnlichen spezifischen Wärme der Flüssigkeit (bei konstantem Drucke). Nach der p. 635 angegebenen Formel ist nämlich

$$C_x = C_p - T\alpha' \frac{dP}{dT'} \quad ,$$

wo α' der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit, multipliziert mit σ, ist. Durch Eintragung der Zahlenwerte sieht man, daß C_x durch C_p ersetzt werden kann. Unbekannt bleibt noch H_x. Da REGNAULT die Gesamtwärme λ vieler Flüssigkeiten gemessen hat, d. i. diejenige Wärmemenge, welche man der Flüssigkeit zuführen muß, um sie von ihrem Gefrierpunkte a an bis zur Temperatur T zu erwärmen und dort in Dampf zu verwandeln, und da danach

$$\lambda = \varrho + \int_a^T C_p \, dT$$

ist, so ist

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\varrho}{dT} + C_p$$

und die obige Gleichung liefert

$$H_x = \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\varrho}{T} \quad .$$

Die Größe H_x oder besser $h = H_x/J$ bezeichnet man nach dem Vorgang von CLAUSIUS speziell als die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes. Bei einer Berechnung von H_x aus den von REGNAULT gemessenen Werten von λ und ϱ ergab sich nun zuerst CLAUSIUS die überraschende Tatsache, daß H_x für die meisten Flüssigkeiten und Temperaturen negativ ausfiel.

Es ergab sich z. B. bei Wasser die Größe $h = H_x/J$, wo J das mechanische Wärmeäquivalent ist, folgendermaßen:

$t =$	0°	40°	100°	160°	200°
$h =$	− 1,908	− 1,538	− 1,130	− 0,842	− 0,672

[1] S. a. G. W. STARKWEATHER, Am. Journ. of Science (4) 7. 13. 1899. J. D. VAN DER WAALS (Ztschr. f. phys. Chemie 36. 461. 1901) schließt aus gewissen Hypothesen, daß zwischen σ, s und den Kompressibilitätskoeffizienten $\varkappa_1$ der Flüssigkeit und $\varkappa_2$ des Dampfes die Beziehung besteht

$$\frac{d\sigma}{\varkappa_1} + \frac{ds}{\varkappa_2} = 0 \quad .$$

Nimmt man für den gesättigten Dampf bei niederen Temperaturen die Gasgesetze an, so ist $\varkappa_2 = 1/p$ und es wird

$$\varkappa_1 = \frac{d\sigma}{dT} \frac{m}{H} \frac{1}{T\frac{dp}{dT} - 1} \quad ,$$

wo m das Molekulargewicht, H die absolute Gaskonstante ist. S. a. O. TUMLIRZ, Wien. Ber. 19. 837. 1900.

Digitized by Google

Ebenso war bei Schwefelkohlenstoff:

$t =$	0°	40°	100°	150°
$h =$	− 0,183	− 0,160	− 0,140	− 0,132

Bei Chloroform war:

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0,1079	− 0,0158

Bei Chlorkohlenstoff:

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0,0442	− 0,0066

Bei Aceton:

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0,1482	− 0,0515

Nur bei Äther ergaben sich für h positive Zahlen, nämlich:

$t =$	0°	40°	80°	120°
$h =$	+ 0,106	+ 0,166	+ 0,144	+ 0,160

Die negativen Werte für die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes[1] haben folgende Bedeutung. Bei der Erhöhung der Temperatur um dT in unserem System soll zugleich die Dampfmenge x konstant bleiben. Wenn man aber die Temperatur um dT erhöht, so wird zugleich eine gewisse Menge Flüssigkeit in Dampf verwandelt. Um die Dampfmenge konstant zu erhalten, muß man also das Volumen verringern, und die dabei frei werdende Wärme überwiegt die vorher zugeführte, so daß für die spezifische Wärme des Dampfes ein negativer Wert übrig bleibt. Dieses merkwürdige Resultat forderte zur experimentellen Bestätigung auf. Dieselbe wurde auf einfache Weise von HIRN[2] gegeben. Wenn man gesättigten Dampf auf ein kleineres Volumen bringt, ohne ihm Wärme zu entziehen, so muß der Dampf überhitzt werden, er kann nicht gesättigt bleiben; und wenn man ihn auf größeres Volumen bringt, ohne ihm Wärme zuzuführen, so muß sich der Dampf teilweise flüssig niederschlagen. HIRN brachte daher gesättigten Wasserdampf von hohem Drucke in ein zylinderförmiges Gefäß, dessen Enden mit Glasplatten verschlossen waren, und ließ den Dampf plötzlich durch Öffnen eines Hahnes ein größeres Volumen annehmen. Es zeigte sich in der Tat, daß dann in dem Zylinder Nebelbildung entstand, d. h. daß sich der Dampf dabei zum Teil flüssig niederschlug.

Da Äther nach den obigen Zahlen ein positives h besitzt, so durfte bei Ätherdampf eine solche Nebelbildung nicht eintreten, wenn man das Volumen vergrößerte, sondern umgekehrt, wenn man, etwa durch einen Stempel, das Volumen verkleinerte. Das war in der Tat bei Versuchen, die HIRN[3] darüber anstellte, der Fall. Ebendasselbe fand CAZIN[4] bei seinen Versuchen.

Da ferner nach den obigen Zahlen h mit wachsender Temperatur negative Werte gibt, die absolut genommen, immer kleiner werden, so ergibt sich, daß bei allen Substanzen es eine gewisse Temperatur geben muß, bei der h gleich

[1] s. C. DIETERICI, DRUDE Ann. **12**. 154. 1902. — [2] G. A. HIRN, Bull. de la Soc. industrielle de Mulhouse. Nr. 133. p. 137. 1862. — [3] G. A. HIRN, Kosmos **22**. 413. 1863. — [4] A. CAZIN, Ann. Chim. Phys. (4) **14**. 374. 1868.

Digitized by Google

Null wird. Oberhalb dieser Temperatur würde dann h überall positive Werte annehmen. Diese Temperatur, die man Grenztemperatur nennen kann, liegt bei den meisten Flüssigkeiten ziemlich hoch. Sie läßt sich aus der Formel

$$\frac{d\varrho}{dT} + C_x - H_x = \frac{\varrho}{T}$$

berechnen, wenn man alle Größen kalorisch gemessen denkt und sie dann mit r, c, h bezeichnet, und wenn man dann $h = 0$ setzt

$$\frac{dr}{dT} + c = \frac{r}{T} \qquad \text{oder} \qquad \frac{d\lambda}{dT} = \frac{r}{T} \quad .$$

Trägt man für λ und r die REGNAULTschen Werte ein, so ergibt sich, daß die Grenztemperatur wäre, bei

Wasser	520°	Chlorkohlenstoff	125°
Alkohol	135	Chloroform	127
Benzol	112	Äther	— 116

Der tiefe Wert für diese Grenztemperatur bei Äther erklärt, warum bei gewöhnlichen Temperaturen h dabei positiv ist.[1]

Es muß also z. B. Chloroform unter 127° sich wie Wasser verhalten, d. h. in dem HIRNschen Apparat bei der Ausdehnung Nebelbildung zeigen, und über 127° muß es sich wie Äther verhalten, d. h. bei der Kompression Nebelbildung zeigen. Das ist in der Tat von CAZIN (l. c.) experimentell gezeigt worden.

22. Nachdem so die Beziehungen zwischen den Größen ϱ, C_x, H_x, s, σ ermittelt sind, kann man jetzt wieder die für alle Prozesse, umkehrbare und nicht umkehrbare, gültige Gleichung bilden

$$\delta Q = M\,dT + N\,dx \quad ,$$

welche nun ergibt

$$\delta Q = \varrho\,dx + [x(H_x - C_x) + C_x]\,dT \quad .$$

Diese Gleichung kann man nun wieder auf sehr verschiedene Prozesse anwenden, je nach den Beziehungen, die man zwischen x und T, oder auch zwischen v und T u. s. w. annimmt. Einige Hauptfälle sind folgende:

a) Die Dampfmenge soll isotherm bei der Temperatur T von x_1 auf x_2 vergrößert werden. Die dazu nötige Wärmemenge ist

$$Q = \varrho(x_2 - x_1) \quad .$$

Die dabei geleistete Arbeit ist allgemein

$$W = \int p\,dv \quad .$$

Da hier p konstant $= P$ und $v = x(s - \sigma) + \sigma$, also $dv = dx(s - \sigma)$ ist, so wird

$$W = P(s - \sigma)(x_2 - x_1) \quad .$$

Um die Masse 1 aus dem flüssigen Zustand in den Dampfzustand zu bringen ($x_1 = 0$, $x_2 = 1$), ist die zuzuführende Wärmemenge $Q = \varrho$ und die geleistete äußere Arbeit $W = P(s - \sigma)$. Die Größe

$$Q - W = \varrho - P(s - \sigma)$$

[1] s. K. TSURUTA, Phil. Mag. (5) **48.** 288. 1899.

Digitized by Google

bezeichnet man häufig als die innere Verdampfungswärme ϱ_i der Substanz. Da

$$\varrho = T\frac{dP}{dT}(s-\sigma)$$

ist, so ist

$$\varrho_i = (s-\sigma)\left(T\frac{dP}{dT} - P\right) \quad .$$

Die äußere Arbeit W bei der Verdampfung ändert sich, wenn die Verdamdfung bei höherer Temperatur vor sich geht. Es ist

$$\frac{\partial W}{\partial T} = \frac{\partial P}{dT}(s-\sigma) + P\frac{d}{dT}(s-\sigma) = \frac{r}{T} + P\frac{d}{dT}(s-\sigma) \quad .$$

Bei niederen Temperaturen wächst W mit steigender Temperatur, in der Nähe der kritischen Temperatur dagegen wird $W = 0$, es muß also W dazwischen bei einer Temperatur ein Maximum haben. Diese Temperatur ist bei vielen Substanzen etwa 1/1,3 der kritischen Temperatur.[1]

b) Bei konstant erhaltener Dampfmenge ($x = m$) soll die Temperatur von T_1 bis T_2 erhöht werden.

Die nötige Wärmemenge ergibt sich aus

$$dQ = [mH_x - C_x) + C_x]\,dT$$

durch Integration. Da C_x nahezu konstant und da

$$H_x - C_x = \frac{d\varrho}{dT} - \frac{\varrho}{T}$$

ist, so wird

$$Q = m(\varrho_2 - \varrho_1) - m\int_{T_1}^{T_2}\frac{\varrho}{T}\,dT + C_x(T_2 - T_1) \quad .$$

Die äußere Arbeit, die dabei geleistet wird, ist

$$W = \int_{T_1}^{T_2} P\,dv = +\Big[Pv\Big]_{T_1}^{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} v\frac{dP}{dT}\,dT \quad ,$$

$$W = +\Big[Pv\Big]_{T_1}^{T_2} - m\int_{T_1}^{T_2}(s-\sigma)\frac{dP}{dT}\,dT - \sigma\int_{T_1}^{T_2}\frac{dP}{dT}\,dT \quad .$$

Da $(s-\sigma)\frac{dP}{dT} = \frac{\varrho}{T}$ ist, so wird

$$W = P_2 v_2 - P_1 v_1 - \sigma(P_2 - P_1) - m\int_{T_1}^{T_2}\frac{\varrho}{T}\,dT \quad .$$

c) Adiabatische Veränderung des Systems. Dabei ändern sich zu gleicher Zeit x und T und die davon abhängigen Größen nach bestimmtem Gesetz. Dieses Gesetz soll gesucht werden. Die Gleichung

$$\delta Q = \varrho\,dx + [x(H_x - C_x) + C_x]\,dT$$

[1] C. DIETERICI, DRUDES Ann. **6**. 869. 1901. Siehe St. MEYER, ibid. **7**. 937. 1902.

Digitized by Google

läßt sich, wenn man für $H_x - C_x$ den Wert $d\varrho/dT - \varrho/T$ einführt, folgendermaßen schreiben

$$\delta Q = T d\left(\frac{x\varrho}{T}\right) + C_x dT \quad .$$

Daraus ergibt sich einfach der Wert der Entropie unseres Systems, da

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = d\left(\frac{x\varrho}{T}\right) + C_x \frac{dT}{T}$$

ist, also

$$S = S_0 + \frac{x\varrho}{T} + C_x \log T \quad .$$

Bei adiabatischer Veränderung ist $\delta Q = 0$ und der gesuchte Zusammenhang zwischen x und T ist also

$$\frac{x\varrho}{T} + C_x \log T = \text{const}$$

oder

$$\frac{x_2\varrho_2}{T_2} + C_x \log T_2 = \frac{x_1\varrho_1}{T_1} + C_x \log T_1 \quad .$$

Die bei adiabatischer Veränderung geleistete Arbeit läßt sich einfach darstellen, wenn man σ als konstant ansieht. Dann ist

$$P dv = d[Px(s-\sigma)] - \frac{x\varrho}{T} dT \quad .$$

Da nun

$$T d\left(\frac{x\varrho}{T}\right) = d(x\varrho) - \frac{x\varrho}{T} dT$$

und da adiabatisch

$$T d\left(\frac{x\varrho}{T}\right) = - C_x dT$$

ist, so wird

$$P dv = d[x(P(s-\sigma) - \varrho)] - C_x dT \quad ,$$

also

$$W = x_2[P_2(s-\sigma)_2 - \varrho_2] - x_1[P_1(s-\sigma)_1 - \varrho_1] - C_x(T_2 - T_1) \quad .$$

Hertz hat eine interessante graphische Darstellung für die adiabatische Ausdehnung und Temperatur feuchter Luft gegeben, die sich für die Meteorologie sehr fruchtbar erwiesen hat.[1]

Wenn man für den Druck des gesättigten Dampfes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur eine der vielen Interpolationsformeln — siehe den Aufsatz „Dämpfe" — einführt, so kann man natürlich für alle in Betracht kommenden Größen explizite Ausdrücke aufstellen. S. darüber besonders Zeuner, „Technische Thermodynamik II".

23. Die Gleichung der Dampfspannungskurve ist streng gegeben durch

$$\Phi_x - \Phi_w = 0 \quad ,$$

wo Φ_x und Φ_w die thermodynamischen Potentiale von 1 g gesättigten Dampfes und 1 g Flüssigkeit sind.

Da jede von beiden Größen eine Funktion von p und T ist, so gibt die Gleichung das p im Gleichgewichtszustand, also den gesättigten Dampfdruck P als Funktion von T

$$P = f(T) \quad .$$

[1] H. Hertz, Meteorologische Zeitschrift 1884. p. 421.

Digitized by Google

Um diese Gleichung streng zu ermitteln, mußte man also Φ_x und Φ_w als Funktionen von p und T kennen, was aber nicht der Fall ist. Angenähert kann man aber, unter bestimmten Annahmen und Vernachlässigungen, die Gleichung der Dampfspannungskurve ermitteln.[1] Sind nämlich U_x, S_x, s die Energie, Entropie und das Volumen von 1 g Dampf, U_w, S_w, σ dieselben Größen für die Flüssigkeit, so ist

$$\Phi_x = U_x - TS_x + ps \quad , \qquad \Phi_w = U_w - TS_w + p\sigma \quad .$$

Nun kann man für die Flüssigkeit U_w und S_w nach unseren Formeln p. 595 u. 598 hinschreiben. Für den Dampf kann man in erster Annäherung annehmen, daß er dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz genügt. Dann sind auch U_x und S_x nach p. 595 ff. bekannt, und es wird

$$\Phi_x = \gamma T + K - T(D + \gamma \log T + R \log s) + ps \quad ,$$

$$\Phi_w = H + \int C_p dT - T\left(E + \int \frac{C_p}{T} dT\right) + p\sigma \quad .$$

Darin ist γ die spezifische Wärme bei konstantem Volumen des Dampfes, C_p die der Flüssigkeit, K, H, D und E sind Konstanten.

Nimmt man in erster Linie C_p als eine Konstante an, und schreibt man P für den gesuchten Druck, so wird die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ zu folgender:

$$(K - H) + (\gamma - C_p) T - T(D - E) - T \log T(\gamma - C_p) - TR \log s + P(s - \sigma) = 0 \,.$$

Indem man weiter σ gegen s vernachlässigt und statt s einträgt RT/P, wird

$$K - H + (\gamma - C_p + R - D + E - R \log R)\, T - T \log T(\gamma - C_p + R) + TR \log P = 0$$

oder

$$\log P = A + \frac{B}{T} + \frac{(\gamma - C_p + R)}{R} \log T \quad .$$

Darin sind A und B zwei willkürliche Konstanten. Der Koeffizient von $\log T$ läßt sich, da $\gamma_p - \gamma = R$ ist, schreiben

$$\frac{\gamma_p - C_p}{\gamma_p - \gamma}$$

und es wird

$$\log P = A + \frac{B}{T} + \frac{\gamma_p - C_p}{\gamma_p - \gamma} \log T \quad .$$

Diese Formel ist von RANKINE, von KIRCHHOFF, DUPRÉ u. a. auch von HERTZ[2] in anderer Weise abgeleitet, sie heißt die RANKINE-DUPRÉsche Dampfspannungsformel.[3] Sie enthält zwei willkürliche Konstanten. Bei der Berechnung von Dampfspannungen nimmt man aber gewöhnlich auch die dritte Konstante, den Faktor von $\log T$, als willkürlich an, was sie aber in Wirklichkeit nicht ist. Von der Annahme der Gültigkeit des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes sowie von der Vernachlässigung des σ gegen s kann man sich freimachen, indem man für den Dampf das VAN DER WAALSsche Gesetz zugrunde legt.[4] Man erhält dann die Formel

$$\log P - \delta \frac{P}{T} = A + \frac{B}{T} + \frac{\gamma_p - C_p}{\gamma_p - \gamma} \log T \quad ,$$

worin δ eine dritte und zwar kleine Konstante ist, durch welche das Glied $\delta \frac{P}{T}$ erst bei hohen Drucken von Einfluß wird.

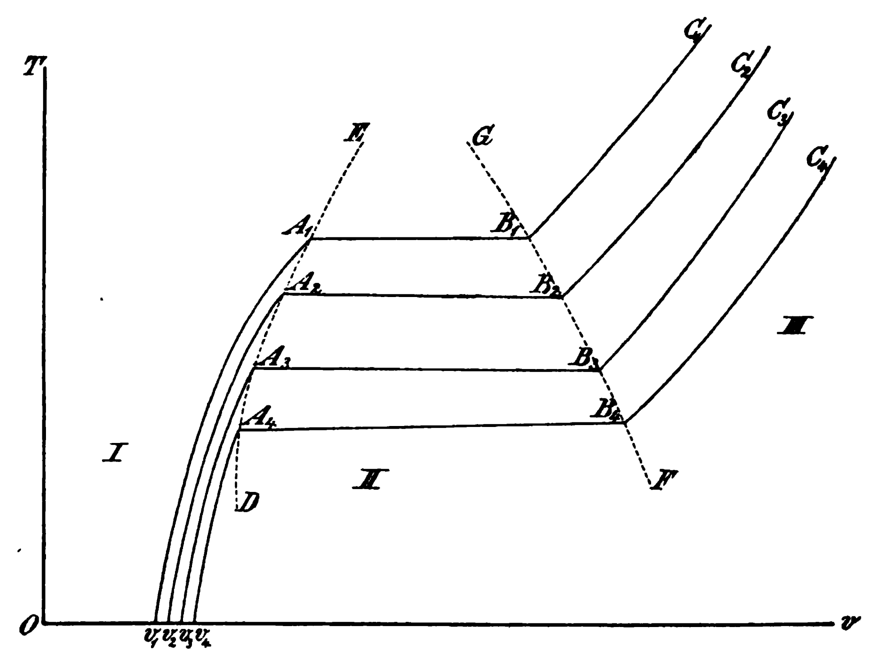
---

[1] L. GRAETZ, Ztschr. f. Math. u. Phys. **49.** 289. 1903. — [2] H. HERTZ, WIED. Ann. **17.** 177. 1882. F. KOLACZEK, ibid. **15.** 38. 1882; **29.** 347. 1886. — [3] P. JULIUSBURGER, DRUDES Ann. **3.** 618. 1900. — [4] L. GRAETZ, l. c.

Digitized by Google

2. Thermische Kurven beim Verdampfen einer Flüssigkeit.

24. Die Eigenschaften der Dämpfe treten übersichtlich hervor, wenn man sich nicht auf das Verhalten der gesättigten Dämpfe allein beschränkt, sondern dieses im Zusammenhang mit dem Verhalten der Flüssigkeiten und der überhitzten Dämpfe studiert. Zu diesem Zwecke nehmen wir in Figur 115 als Abszissenachse das Volumen unseres Systems, als Ordinatenachse die Temperatur.



Figur 115.

Wir wollen eine Kurve gleichen Druckes zeichnen. Wir nehmen an, daß unsere Flüssigkeit in einem Zylinder mit beweglichem Stempel enthalten sei, und daß der Stempel mit einem konstanten Drucke P_1 auf der Flüssigkeit lastet. Zunächst sei die Temperatur eine beliebig tiefe. Es ist dann nur Flüssigkeit im Gefäß und sie nimmt ein Volumen $O v_1$ ein. Führen wir Wärme zu und erhöhen wir dadurch die Temperatur, so dehnt sich die Flüssigkeit etwas aus, aber es erscheint noch kein Dampf, so lange die Temperatur nicht so hoch geworden ist, daß P_1 gleich dem Drucke des gesättigten Dampfes für diese Temperatur geworden ist. Die Flüssigkeit dehnt sich auf der Linie $v_1 A_1$ aus. Sobald die Temperatur so hoch geworden ist, T_1, daß der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit dabei gerade gleich P_1 geworden ist, beginnt die Flüssigkeit zu verdampfen. Das Volumen wird größer, aber die Temperatur bleibt konstant T_1. Die Grade $A_1 B_1$ stellt diesen Verdampfungsprozeß dar. Wenn die Flüssigkeit bei dieser Temperatur T_1 und dem Drucke P_1 gerade ganz verdampft ist, bei B_1, und wenn man weiter Wärme zuführt, so wird der Dampf überhitzt, seine Temperatur steigt jetzt, während sein Druck immer gleich P_1 bleibt, und sein Volumen nimmt zu. Wenn der Dampf stark überhitzt ist, seine Temperatur hoch geworden ist, so findet diese Volumen- und Temperaturänderung angenähert nach dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz

$$P_1 v = R T$$

Digitized by Google

statt, die Kurve $B_1 C_1$ geht also in eine Gerade über. Machen wir einen zweiten ähnlichen Prozeß durch, bei dem nur der Druck P_2 ein kleinerer ist als vorher, so erhalten wir anfangs ein größeres Volumen Ov_2, die Punkte A_2 und B_2 liegen tiefer, und wir erhalten als Druckkurve die Kurve $v_2 A_2 B_2 C_2$ u. s. w. In der Figur sind vier solche Kurven konstanten Druckes gezeichnet. Die Punkte A_1, A_2, A_3, A_4 einerseits, in denen die Druckkurven Knicke haben, und die Punkte $B_1 B_2 B_3 B_4$ andererseits wollen wir je miteinander verbinden: Wir erhalten dann zwei neue Kurven DE und FG. Wir nennen die Kurve DE die linke Grenzkurve, die Kurve FG die rechte Grenzkurve. Die beiden Grenzkurven teilen die ganze Ebene in drei Teile ein. Links von der linken Grenzkurve ist das Gebiet I, in welchem nur Flüssigkeit ohne Dampf vorhanden ist, das Gebiet der Flüssigkeit. Rechts von der rechten Grenzkurve ist nur überhitzter Dampf ohne Flüssigkeit, das Gebiet III ist also das Gebiet der überhitzten Dämpfe. Das mittlere Gebiet II enthält diejenigen Zustände, bei denen sowohl Flüssigkeit wie ihr gesättigter Dampf vorhanden ist, es ist das Verdampfungsgebiet oder auch Kondensationsgebiet.

Auf der linken Grenzkurve beginnt die Flüssigkeit gerade zu verdampfen, auf ihr ist also noch kein Tröpfchen Dampf vorhanden. Folglich ist ihre Gleichung, wenn wieder x die Dampfmenge bedeutet:

$$x = 0 \quad .$$

Auf der rechten Grenzkurve ist alle Flüssigkeit gerade in gesättigten Dampf übergegangen, ihre Gleichung ist also

$$x = 1 \quad .$$

Die beiden Grenzkurven sind also spezielle Fälle der Kurven konstanter Dampfmenge.

Erhitzen wir unsere Flüssigkeit so, daß sie sich längs der linken Grenzkurve DE ausdehnt, so haben wir in der allgemeinen Gleichung

$$\delta Q = \varrho\, dx + [x(H_x - C_x) + C_x]\, dT$$

einzusetzen $x = 0$ und $dx = 0$, also wird

$$d\,Q_{\text{linke Grenzkurve}} = C_x\, dT \quad .$$

Erhitzen wir umgekehrt unseren gesättigten Dampf so, daß er auf der rechten Grenzkurve sich verändert, so ist

$$x = 1 \qquad \text{und} \qquad dx = 0 \quad ,$$

also ist dort

$$\delta\,Q_{\text{rechte Grenzkurve}} = H_x\, dT \quad .$$

Daraus folgt, daß C_x die spezifische Wärme der Flüssigkeit, wenn sie sich auf der linken, H_x die des gesättigten Dampfes ist, wenn er sich auf der rechten Grenzkurve verändert.

25. Von hervorragender Wichtigkeit ist, daß die beiden Grenzkurven oben ineinander übergehen, so daß das Gebiet II nach oben begrenzt ist. Es geht das aus den Versuchen von ANDREWS über den kritischen Zustand der Flüssigkeiten hervor, die im Artikel „Dämpfe" ausführlich besprochen werden. Nach diesen Versuchen ist es oberhalb der kritischen Temperatur nicht möglich, einen Dampf zu kondensieren, folglich kann das Gebiet II nicht über diese Temperatur hinausreichen. Ist ϑ die kritische Temperatur einer Flüssigkeit und ziehen wir eine der Abszissenachse parallele Gerade in der Höhe ϑ, so müssen also an dieser Geraden die beiden Grenzkurven zusammenlaufen, die Gerade bildet dort eine Tangente an der Kurve $DEGF$. Das Volumen, welches die Flüssigkeit (immer die Gewichtseinheit vorausgesetzt) an diesem Berührungs-

Digitized by Google

punkte hat, heißt das kritische Volumen, der Druck des gesättigten Dampfes an dieser Stelle heißt der kritische Druck.

26. Die Eigenschaften der gasförmig-flüssigen Substanzen, die zur Existenz eines kritischen Zustandes führen, sind zuerst von VAN DER WAALS[1] zusammenhängend behandelt worden. Sie lassen sich durch die von ihm aufgestellte Zustandsgleichung der Gase zusammenfassen. Es sind in der Folge an der ursprünglichen VAN DER WAALSschen Gleichung eine Reihe von Veränderungen vorgenommen worden, da tatsächlich nicht alle späteren experimentellen Daten durch die VAN DER WAALSsche Formel sich ganz genügend darstellen lassen.[2] Über diese wirklichen oder scheinbaren Verbesserungen der Zustandsgleichung s. den Aufsatz „Ungesättigte Dämpfe". Hier handelt es sich wesentlich darum, diejenigen Schlüsse aus der Zustandsgleichung zu ziehen, welche die mechanische Wärmetheorie an die Hand gibt, und bei diesen kommt es mehr auf die Form, als auf die Werte und Zahl der Konstanten an. Es soll daher zunächst die VAN DER WAALSsche Formel zugrunde gelegt

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

in welcher b die Bedeutung hat, daß es die vierfache Summe der Molekularvolumina des Gases darstellt, während a ein Maß für die Anziehung der Moleküle bietet. Sowohl a als b sind in dieser Formel als absolute Konstanten aufzufassen, während weitergehende Untersuchungen wahrscheinlich machen, daß beide Größen noch von der Temperatur und wahrscheinlich auch vom Drucke bezw. Volumen abhängen.

Schreibt man die Gleichung in der Form

$$v^3 - v^2\left(\frac{RT}{p} + b\right) + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad ,$$

so sieht man, daß zu jedem Werte von p und T drei Werte von v gehören. Diese Werte sind entweder alle drei reell, oder es ist nur einer reell. Diejenigen Werte von p und T, für welche die Gleichung nur eine reelle Wurzel hat, entsprechen einem Zustand der Substanz, bei welchem sie oberhalb der kritischen Temperatur liegt, bei welchem also die Substanz durchaus gasförmig ist. Bei denjenigen Werten von p und T, für welche es drei reelle Werte von v gibt, entspricht der kleinste Wert von v dem flüssigen Zustand der Substanz, der größte dem gasförmigen, der mittlere entspricht einem labilen Gleichgewichtszustand, der im allgemeinen nicht realisierbar ist. Die kritischen Bestimmungsstücke erhält man, wenn man diejenigen Werte von v, p und T aufsucht, für welche die drei Wurzeln einander gleich werden. Es seien diese bezeichnet mit φ, π, ϑ, dann haben wir, da allgemein, wenn v_1, v_2, v_3 die drei Wurzeln obiger Gleichung sind,

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p} \quad , \qquad v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3 = \frac{a}{p} \quad ,$$

$$v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p}$$

ist

$$3\varphi = b + \frac{R\vartheta}{\pi} \quad , \qquad 3\varphi^2 = \frac{a}{\pi} \quad , \qquad \varphi^3 = \frac{ab}{\pi} \quad .$$

---

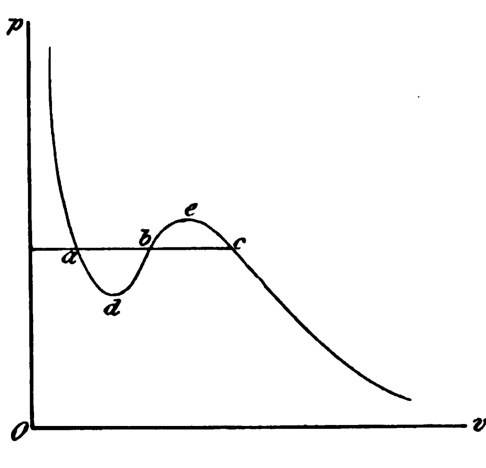
[1] J. D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes 2. Aufl. Leipzig 1899. — [2] Siehe namentlich M. REINGANUM, Diss. Götting. 1899; Phys. Ztschr. I. 176. 1900.

Digitized by Google

Daraus ergibt sich

$$\varphi = 3\,b \quad , \qquad \pi = \frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2} \quad , \qquad \vartheta = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b\,R} \quad .$$

Die aus der VAN DER WAALSschen oder einer ähnlichen Gleichung konstruierten Kurven für ein konstantes T, welche also den Zusammenhang zwischen p und v angeben, nennt man die theoretischen Isothermen. Sie haben für höhere Temperaturen die Form von Hyperbeln oder angenähert diese Form, bei niederen Temperaturen, d. h. solchen, bei denen $T < \vartheta$ ist, haben sie die Form der Figur 116. Irgend einem bestimmten Drucke p entsprechen dann die drei Volumina, die durch die Abszissen der drei Punkte a, b, c angegeben sind. Von diesen entspricht c dem gasförmigen, a dem flüssigen Zustand, während das Volumen b einem labilen, in der Natur nicht vorkommenden Zustand entsprechen würde.[1] In Wirklichkeit, bei der wirklichen Isotherme ändert sich, wenn man die Flüssigkeit vom Punkte a an verdampfen läßt, der Druck nicht so wie er in der Figur angegeben ist, daß er erst abnimmt und dann wieder zunimmt, sondern es bleibt vielmehr der Druck konstant $= P$, dem Drucke des gesättigten Dampfes, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist, also das Volumen c erreicht hat.



Figur 116.

27. Man kann, wie zuerst MAXWELL[2] gesehen hat, und was später von VAN DER WAALS[3], PLANCK[4] und CLAUSIUS[5] ausgeführt wurde, aus dem Verlauf der theoretischen Isotherme, also aus der Zustandsgleichung, theoretisch entnehmen, wie groß der wirkliche Druck des gesättigten Dampfes P und wie groß die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf (σ und s) sind (als Funktion der Temperatur). Nehmen wir nämlich an, es sei die theoretische Isotherme realisierbar und es sei die gerade Linie ac diejenige, welche der wirklichen Isotherme entspricht, so können wir vom Punkte a aus einen Kreisprozeß (bei konstanter Temperatur T) ausführen, indem wir von a aus auf der theoretischen Isotherme $adbec$ nach c und von c auf der wirklichen Isotherme ca zurückgehen — oder umgekehrt. Auf diesen umkehrbaren Prozeß ist der zweite Hauptsatz anwendbar, welcher hier ergibt

$$\frac{1}{T}\int d\,Q = 0 \quad ,$$

d. h. die gesamte zugeführte Wärme, muß gleich der gesamten entzogenen Wärme sein. Da bei einem Kreisprozeß sich die gesamte Wärme in Arbeit verwandelt, so muß auch die gesamte Arbeit gleich Null, oder die Arbeit auf dem theoretischen Wege muß gleich der Arbeit auf dem wirklichen Wege sein. Bezeichnen wir also das Volumen unserer Substanz im Punkte a mit σ, im Punkte c mit s

[1] J. D. VAN DER WAALS, l. c., p. 95 f.; s. a. TOLVER PRESTON, Phil. Mag. (5) **42.** 231. 1896. O. TUMLIRZ, Wien. Ber. **114.** (IIa) 167. 1905. — [2] J. C. MAXWELL, Nature 4. u. 11. März 1875. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität 1899. p. 98. — [4] M. PLANCK, WIED. Ann. **13.** 535. 1881. — [5] R. CLAUSIUS, ibid. **14.** 279. 492. 1881.

Digitized by Google

(σ ist das spezifische Volumen der Flüssigkeit, s das des gesättigten Dampfes), so gilt die Gleichung

$$\int_{\sigma}^{s} p\,dv = P(s-\sigma) \quad ,$$

worin wir links für p einzutragen haben

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad .$$

Außerdem, da a und c selbst auf der theoretischen Isotherme liegen, haben wir noch zwei Gleichungen. Diese lauten also zusammen:

$$P(s-\sigma) = RT \log \frac{s-b}{\sigma-b} + a\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma}\right) \quad ,$$

$$P = \frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2} \quad , \qquad P = \frac{RT}{\sigma-b} - \frac{a}{\sigma^2} \quad .$$

Aus diesen drei Gleichungen, wenn man sie auflösen kann, ergibt sich

$$P = f(T) \quad , \qquad s = \varphi(T) \quad , \qquad \sigma = \psi(T) \quad .$$

Man erhält also den Druck des gesättigten Dampfes, sowie die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf direkt aus der Zustandsgleichung. Da ferner

$$\varrho = T(s-\sigma)\frac{dP}{dT}$$

ist, so ergibt sich auch die Verdampfungswärme ϱ aus der Zustandsgleichung.

Leider aber sind die obigen Gleichungen so beschaffen, daß eine explizite Darstellung von P, s, σ, r nicht möglich ist.[1] Ferner ist es auch nicht wahrscheinlich, daß dieser Weg die wirkliche Abhängigkeit des P von T — wenigstens vorläufig — ergibt. Denn die Konstanten a und b sind, wie oben erwähnt, sicher selbst Temperaturfunktionen, und da die Temperatur die einzige unabhängige Variable in dieser Gleichung ist, so macht die Unkenntnis dieser Temperaturfunktionen die ganze Berechnung praktisch illusorisch.

3. Theorie der übereinstimmenden Zustände.

28. VAN DER WAALS[2] hat gezeigt, daß man aus seiner Formel eine ganze Reihe von Schlüssen ziehen kann, welche Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Substanzen ergeben.

Drückt man nämlich in der VAN DER WAALSschen Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

die Drucke nicht in Atmosphären aus, sondern als Teile des kritischen Druckes $p = \varepsilon\pi$, drückt man ebenso die Temperaturen als Teile der kritischen Temperatur $T = m\vartheta$, und die Volumen als Teile des kritischen Volumens aus $v = n\varphi$, dann wird obige Formel

$$\left(\varepsilon\pi + \frac{a}{n^2\varphi^2}\right)(n\varphi - b) = Rm\vartheta \quad .$$

---

[1] Über die numerische Auswertung derselben s. die zitierten Arbeiten von PLANCK und CLAUSIUS. — [2] J. D. VAN DER WAALS, l. c., p. 124 ff.

Digitized by Google

Da nun

$$R\vartheta = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b} \quad , \qquad \varphi = 3\,b \quad , \qquad \pi = \frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2}$$

ist, so wird, wenn man diese Werte einträgt

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8\,m \quad . \tag{1}$$

Diese Formel enthält nur Zahlenkonstanten, also nichts mehr, was von der Natur der einzelnen Substanzen abhängt. Man bezeichnet ε, m, n als den reduzierten Druck, die reduzierte Temperatur und das reduzierte Volumen der Substanz und hat zunächst den Satz:

Die Zustandsgleichung zwischen den reduzierten Bestimmungsstücken, Druck, Temperatur, Volumen, ist für alle Gase und Dämpfe genau dieselbe.

Man bezeichnet daher solche Zustände zweier Substanzen, bei denen ε, n, m gleich sind, als übereinstimmende Zustände.

Wenn also zwei Gase gleiche reduzierte Temperatur und gleichen reduzierten Druck haben, so haben sie auch gleiches reduziertes Volumen.

Diese Folgerung ist zunächst an die VAN DER WAALSsche Form der Zustandsgleichung geknüpft, sie gilt aber auch für andere Formen derselben, z. B. die CLAUSIUSsche.[1] (Weiteres darüber s. im Aufsatz „Dämpfe".)

Man kann nun, wie oben, auch die Bestimmungsstücke des gesättigten Dampfes aus der reduzierten Zustandsgleichung ableiten. Bezeichnet man nämlich den reduzierten Druck des gesättigten Dampfes mit E, das spezifische Volumen der Flüssigkeit mit n_1, das des Dampfes mit n_2, so hat man die drei Gleichungen

$$\left(E + \frac{3}{n_1\,n_2}\right)(n_2 - n_1) = \frac{8}{3}\,m \log \frac{3\,n_2 - 1}{3\,n_1 - 1} \quad ,$$

$$\left(E + \frac{3}{n_1^{\,2}}\right)(3\,n_1 - 1) = 8\,m \quad ,$$

$$\left(E + \frac{3}{n_2^{\,2}}\right)(3\,n_2 - 1) = 8\,m \quad .$$

Daraus ergibt sich, wenn man die drei Gleichungen auflösen kann,

$$E = f(m) \quad , \qquad n_1 = \varphi(m) \quad , \qquad n_2 = \psi(m) \quad .$$

Also die reduzierten Drucke und Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit sind für alle Flüssigkeiten bei gleichen reduzierten Temperaturen dieselben.

Die Gleichung $E = f(m)$ läßt sich auch folgendermaßen interpretieren.

Wenn für zwei verschiedene Flüssigkeiten die reduzierte Temperatur gleich ist, so ist auch der reduzierte Druck des gesättigten Dampfes für sie gleich oder bei zwei Flüssigkeiten ist das Verhältnis der Dampfspannung zum kritischen Druck dann dasselbe, wenn das Verhältnis der Temperatur zur kritischen Temperatur dasselbe ist.

Dieses Gesetz hat VAN DER WAALS an den damals vorliegenden Beobachtungen geprüft und angenähert bestätigt gefunden. Es ist z. B. nach den Beobachtungen von SAJONTSCHEWSKI für

[1] E. RIECKE, WIED. Ann. **54.** 739. 1895.

Digitized by Google

SO_2 — Äther

$$\pi = 78{,}9 \text{ Atm.}, \quad \vartheta = 428{,}4^0 \qquad \pi = 36{,}9 \text{ Atm.}, \quad \vartheta = 463^0 \quad .$$

Ferner ist z. B. für SO_2 bei $T = 412{,}9^0$ $P = 60$ Atm.
Die reduzierten Drucke und Temperaturen sind also

$$E = \frac{60}{78{,}9} = 0{,}7605 \quad ,$$

$$m = \frac{412{,}9}{428{,}4} = 0{,}964 \quad .$$

Bei Äther entspricht dem gleichen reduzierten Drucke der absolute Druck

$$p = E\pi = 0{,}7605 \cdot 36{,}9 = 28{,}4 \text{ Atm.}$$

Diesem Drucke entspricht nach SAJOTSCHEWSKI eine Temperatur $T = 445{,}8$ und das zugehörige m ist $= 445{,}8/463 = 0{,}963$, also ebenso groß wie bei SO_2.
Über ausführliche Prüfungen dieses Gesetzes durch YOUNG u. a. siehe den Aufsatz „Gesättigte Dämpfe".

29. Ebenso ergibt sich aus den obigen Gleichungen:

$$n_1 = \varphi(m) \quad , \qquad n_2 = \psi(m) \quad ,$$

also auch

$$n_2 - n_1 = F(m) \quad .$$

Nun ist

$$n_2 = \frac{s}{\varphi} \quad , \qquad n_1 = \frac{\sigma}{\varphi} \quad ,$$

also ist

$$\frac{s - \sigma}{\varphi} = F(m) = G(E) \quad .$$

Hierin ist $\varphi = 3\,b$. Die Werte von b sind von VAN DER WAALS für eine Reihe von Substanzen aus den Beobachtungen von REGNAULT u. a. ermittelt worden. Die Zahlen, die er gefunden hat, sind so berechnet, daß als Volumeneinheit das Volumen von 1 kg der Substanz bei 0^0 und 1 Atm. gilt. Da diese Volumeneinheit von Substanz zu Substanz verschieden ist und zwar umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ω der Substanz ist, so muß man, wenn man die VAN DER WAALSschen Zahlen für b benutzt, für φ eintragen $3\,b/\omega$ und die Gleichung lautet dann:

$$\frac{(s - \sigma)\,\omega}{b} = F(m) = G(E) \quad .$$

Die Bestätigung dieser Formel ergibt sich z. B. aus folgenden Zahlen, bei denen p übereinstimmende Drucke bei den verschiedenen Flüssigkeiten bedeuten.

I.

	Äther	Alkohol	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
p	4953	8325	6982	7400	7826
$s - \sigma$	0,056	0,058	0,056	0,027	?
$b \cdot 10^5$	575	374	444	444	436
ω	74	46	58	119,5	154
$\frac{(s - \sigma)\,\omega}{b}$	721	714	731	727	—

Digitized by Google

II.

	Äther	Alkohol	Aceton	Chloroform	Tetrachlor-kohlenstoff
p	2476	4162	3491	3700	.3913
$s - \sigma$	0,113	0,118	0,113	0,053	0,036
$b \cdot 10^5$	575	374	444	444	436
ω	74	46	58	119,5	154
$\frac{(s-\sigma)\omega}{b}$	1455	1451	1476	1430	1300

Die letzte Reihe in jeder Tabelle gibt in der Tat für alle Substanzen nahezu dieselben Werte.

30. Eine weitere Folgerung aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ergibt sich für die Verdampfungswärme der Substanzen. Da nach der mechanischen Wärmetheorie die Verdampfungswärme, kalorisch gemessen,

$$r = \frac{T(s-\sigma)}{J} \frac{dP}{dT}$$

ist, so folgt

$$\frac{dP}{dT} = \frac{rJ}{T(s-\sigma)} \quad \text{oder} \quad \frac{\pi}{\vartheta}\frac{dE}{dm} = \frac{rJ}{\vartheta \cdot m \cdot \varphi \cdot F(m)} ,$$

also

$$\frac{dE}{dm} = \frac{rJ}{\pi \cdot \varphi \cdot m\, F(m)} .$$

Da nun

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} , \quad \varphi = 3\,b \quad \text{und} \quad R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$$

ist, also

$$\pi\varphi = \frac{3\,R\vartheta}{8}$$

ist, so folgt, da R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ω ist

$$\frac{dE}{dm} \cdot m \cdot F(m) = \frac{8J}{3} \cdot \frac{r\omega}{\vartheta} .$$

Da nun

$$\frac{dE}{dm} \cdot m \cdot F(m)$$

eine für alle Körper gleiche Funktion von m bezw. E ist, so folgt

$$\frac{r\omega}{\vartheta} = f(m) = g(E) .$$

VAN DER WAALS hat zur Bestätigung dieser Formel folgende Werte berechnet, bei denen p die übereinstimmenden Drucke bedeuten.

	Wasser	Äther	Aceton	Chloroform	Tetrachlor-kohlenstoff	Schwefel-kohlenstoff
p	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
r	489	90	126,5	60	45	82
$\frac{r\omega}{\vartheta}$	1,35	1,31	1,44	1,35	1,34	1,15

Digitized by Google

Die letzte Zeile gibt wieder für alle Substanzen nicht gar zu sehr verschiedene Werte.[1] Weitere Betrachtungen über diesen Gegenstand siehe im Aufsatz „Dämpfe".

IV. Schmelzprozeß und Sublimationsprozeß.

31. Der Übergang fester Körper in den flüssigen Zustand durch Schmelzen und der Übergang fester Körper direkt in den gasförmigen Zustand durch Sublimieren läßt sich genau so behandeln wie der Verdampfungsprozeß.

Wenn m Gramm des festen Körpers und x Gramm des flüssigen Körpers, beide bei der Temperatur T und dem Drucke p zusammengebracht werden, und wenn Φ_e das thermodynamische Potential von 1 g des festen Körpers und Φ_w das des flüssigen Körpers bedeuten, so ist die Änderung des thermodynamischen Potentials, wenn dx Gramm des festen Körpers schmelzen

$$d\Phi = (\Phi_w - \Phi_e)\,dx \quad .$$

Da $d\Phi$ nur $\leqq 0$ sein kann, so schließt man daraus, welche Vorgänge überhaupt möglich sind.

Das Gleichgewicht ist bestimmt durch die Gleichung

$$\Phi_w - \Phi_e = 0 \qquad \text{oder ausführlicher} \qquad \Phi_w(p, T) - \Phi_e(p, T) = 0 \quad .$$

Dies stellt eine Gleichung zwischen p und T dar, d. h. es gibt für jeden Druck p eine bestimmte Schmelztemperatur und für jede Temperatur einen bestimmten Schmelzdruck.

Die Schmelztemperatur ist also vom Druck abhängig.

Aus der Gleichung $\Phi_w - \Phi_e = 0$ folgt, wenn wir stets auf der Gleichgewichtskurve bleiben

$$\frac{d}{dT}(\Phi_w - \Phi_e)\,dT + \frac{d}{dp}(\Phi_w - \Phi_e)\,dp = 0 \quad .$$

Nun ist

$$\frac{d\Phi_w}{dp} = \sigma \quad , \qquad \frac{d\Phi_e}{dp} = \tau \quad ,$$

wo σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit und τ das spezifische Volumen des festen Körpers ist, und es ist ferner

$$\frac{\partial \Phi_w}{\partial T} = - S_w \quad , \qquad \frac{\partial \Phi_e}{\partial T} = - S_e \quad ,$$

also

$$\frac{d}{dT}(\Phi_u - \Phi_e) = -(S_w - S_e) \quad .$$

Nun ist $S_w - S_e$ gleich der Entropiezunahme, wenn 1 g fester Substanz in den flüssigen Zustand übergeht bei der Temperatur T und dem zugehörigen Schmelzdrucke p. Diese Entropiezunahme ist nach dem zweiten Hauptsatze gleich der zuzuführenden Wärme, d. i. der Schmelzwärme ϱ', dividiert durch die Temperatur. Also wird unsere Gleichung

$$-\frac{\varrho'}{T}\,dT + (\sigma - \tau)\,dp = 0 \quad ,$$

also

$$\varrho' = (\sigma - \tau)\,T\,\frac{dp}{dT} \quad ,$$

[1] Über andere korrespondierende Eigenschaften s. G. BAKKER, Ztschr. f. phys. Chemie 21. 127. 1896.

Digitized by Google

ein Ausdruck für die Schmelzwärme, der ganz analog dem obigen für die Verdampfungswärme ist. Wir entnehmen daraus zunächst

$$\frac{dT}{dp} = (\sigma - \tau)\frac{T}{\varrho'} \quad .$$

Da ϱ' und T positive Größen sind, so hängt das Vorzeichen von dT/dp ab von dem Vorzeichen $\sigma - \tau$. Ist $\sigma > \tau$, dehnt sich also die Substanz beim Schmelzen aus, wie Wachs, so ist dT/dp positiv, also bei höherem Drucke ist auch die Schmelztemperatur höher. Solche Körper nennen wir Körper vom Wachstypus. Ist $\sigma < \tau$, zieht sich also die Flüssigkeit beim Schmelzen zusammen, wie Wasser, so ist bei höherem Drucke die Schmelztemperatur niedriger. Solche Körper gehören zum Wassertypus.

32. Um die Größe der Temperaturerniedrigung für Wasser zu bestimmen, wenn der Druck um eine Atmosphäre wächst, braucht man bloß die kalorisch gemessene Schmelzwärme $r' = \varrho'/J$ einzuführen und zu setzen

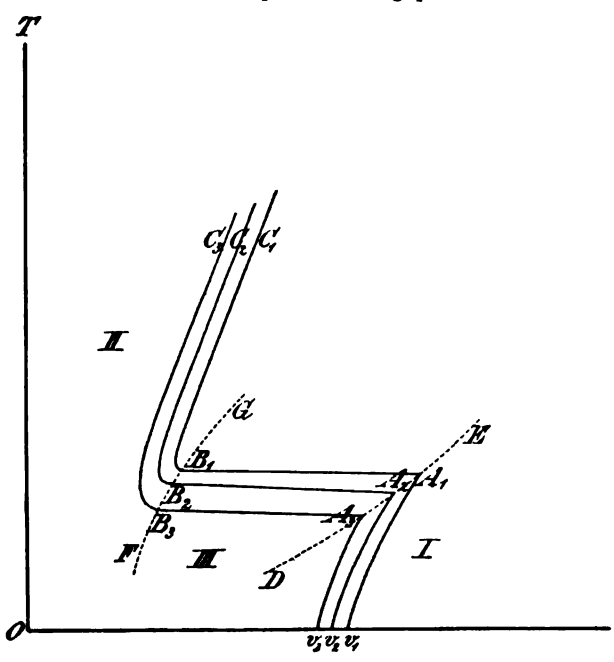
$$dp = 1 \text{ Atm.} = 1013650 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} \;, \qquad r' = 79{,}91 \text{ cal} \;, \qquad J = 4{,}18 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{cal}} \;,$$

$$\sigma = 1{,}000 \quad , \qquad \tau = 1{,}096 \quad ,$$

woraus sich ergibt

$$dT = -\,0{,}0079 \quad .$$

Die obige Formel wurde zuerst von JAMES THOMSON abgeleitet[1] und von WILLIAM THOMSON[2] experimentell geprüft. Er fand für dT die Zahl $-0{,}0075°$. Weitere Versuche darüber wurden angestellt von MOUSSON[3] u. a.



Figur 117.

33. Man kann für den festen Körper und die Flüssigkeit ebenso thermische Kurven konstruieren, wie für Flüssigkeiten und Dämpfe. Nimmt man auch hier das Volumen als Abszisse und die Temperatur als Ordinate, und zeichnet man die Kurven konstanten Druckes, so werden diese für Eis und Wasser ungefähr das Aussehen der Figur 117 haben. Bei einem bestimmten Drucke P wird das Eis erst ein Volumen v_1 einnehmen, bei Steigerung der Temperatur und konstant gehaltenem Drucke sich ausdehnen bis A_1, dann wird es, wenn die zugehörige Schmelztemperatur erreicht ist, schmelzen und sich zusammenziehen bis B_1, die Flüssigkeit wird dann sich noch

[1] J. THOMSON, Edinb. Trans. 16. 5. 1849. — [2] W. THOMSON, Phil. Mag. (3) 37. 123. 1850. — [3] A. MOUSSON, Pogg. Ann. 105. 161. 1858; s. A. WICHESLAWZEFF, Fortschr. d. Phys. 58. (II) 244. 1902.

Digitized by Google

etwas mehr zusammenziehen und sich dann ausdehnen längs $B_1 C_1$. Bei höherem Drucke $P_1 > P$ liegt die Schmelztemperatur tiefer, wir erhalten also eine Kurve von der Form $v_2 A_2 B_2 C_2$ u. s. w. Man kann auch hier die Punkte $A_1 A_2 A_3$ durch die rechte Grenzkurve DE, und die Punkte $B_1 B_2 B_3$ durch die linke Grenzkurve FG verbinden. Die Grenzkurven trennen dann das Gebiet des Eises I und des Wassers II von dem Schmelzgebiet III. Ob dieses letztere Gebiet nach unten begrenzt ist, wie es scheint, d. h. ob die beiden Grenzkurven unten zusammenlaufen, läßt sich aus Mangel an genügendem experimentellen Material noch nicht bestimmt sagen. Man würde dann für den Schmelzprozeß ebenso einen kritischen Zustand haben, wie für den Verdampfungsprozeß.[1]

So einfach indes, wie in dieser Behandlung, sind die wirklichen Vorgänge beim Schmelzen meistenteils nicht und zwar deswegen, weil der feste Zustand selten ein amorpher, sondern meistenteils ein kristallinischer ist. Die ausführliche Untersuchung der Schmelzkurve liefert dann unter Umständen sehr viel komplizierteres Verhalten, als es in diesem einfachen Schema angenommen ist.[2]

34. Ganz dieselben Betrachtungen auf die Sublimation angewendet, ergeben folgendes. Es sei $\mathfrak{p}$ der Druck des gesättigten Wasserdampfes über festem Eis, es sei $\mathfrak{R}$ die Sublimationswärme, es sei wieder s das spezifische Volumen von gesättigtem Dampf und τ das von festem Eis, so ist

$$\mathfrak{R} = T(s - \tau)\frac{d\mathfrak{p}}{dT} .$$

Daraus hat zuerst KIRCHHOFF[3] (auf anderem Wege) gezeigt, daß zwar die Dampfdruckkurve von Wasserdampf über festem Eis die Dampfdruckkurve von Wasserdampf über flüssigem Wasser in einem Punkte treffen muß, daß aber die beiden Kurven nicht, wie es REGNAULT experimentell gezeigt zu haben glaubte, ganz zusammenfallen, sondern daß sie an diesem Treffpunkte verschiedene Richtungen haben. In der Tat ist ja, wenn $\mathfrak{R}'$ die kalorisch gemessene Sublimationswärme ist,

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} = \frac{\mathfrak{R}' J}{T(s - \tau)} ,$$

während die Dampfdruckkurve über der Flüssigkeit den Wert gab

$$\frac{dP}{dT} = \frac{rJ}{T(s - \sigma)} .$$

Vernachlässigt man die sehr kleinen Werte von σ und τ gegen s und bedenkt, daß

$$\mathfrak{R}' = r + r'$$

ist, wo r' die Schmelzwärme ist, so ergibt sich

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{dP}{dT} = \frac{r'J}{Ts}$$

und dieses zeigt, daß die Richtungen der Kurve $\mathfrak{p} = f(T)$ und $P = f_1(T)$ im Treffpunkte nicht zusammenfallen.

---

[1] s. J. H. POYNTING, Phil. Mag. (5) **12.** 32. 1881. M. PLANCK, WIED. Ann. **15.** 446. 1882. A. HEYDWEILLER, ibid. **64.** 725; **66.** 1194. 1898. Gegen eine kritische Schmelztemperatur sprechen G. TAMMANN, ibid. **66.** 473. 1898. G. A. HULETT, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 629. 1899. S. LUSSANA, Nuov. Cim. (5) **4.** 371. 1902. — [2] DAMIEN, C. R. **112.** 785. 1891. DEMERLIAC, ibid. **122.** 1117. 1896; **124.** 75. 1897; Journ. de Phys. (3) **7.** 591. 1898. G. TAMMANN, WIED. Ann. **62.** 280. 1897; **66.** 473. 1898; **67.** 871; **68.** 553. 629. 1899; DRUDES Ann. **1.** 275; **2.** 1. 424; **3.** 161. 1900. Ausführliches in dem Werke: G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre von den Änderungen des Aggregatzustandes. Leipzig, J. A. Barth, 1903. — [3] G. KIRCHHOFF, Ges. Abh. **1.** 483.

Digitized by Google

Die Größe der Differenz ergibt sich für Eis, da $r' = 79,91$, $T = 273$, $s = 205000$, $J = 426$ ist

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{dP}{dT} = 59,77 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2\,\text{C}^0} \quad .$$

Um die Drucke in Millimetern Hg auszudrücken, müssen wir mit 760/1013650 multiplizieren und erhalten

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{dP}{dT} = 0,044,8 \frac{\text{mm}}{\text{C}^0} \quad .$$[1]

35. Eis, Wasser und Wasserdampf können nur bei einer einzigen ganz bestimmten Temperatur zusammen im Gleichgewicht bestehen. Das erkennt man, wenn man aus dem thermodynamischen Potential die Gleichgewichtsbedingungen ermittelt. Bezeichnet nämlich

Φ_w das thermodynamische Potential von 1 g Wasser,
Φ_e „ „ „ „ „ „ Eis,
Φ_d „ „ „ „ „ „ Wasserdampf,

wobei alle drei Funktionen von p und T sind, so muß, damit vollkommenes Gleichgewicht existiert

$$\Phi_d - \Phi_w = 0 \quad , \qquad \Phi_w - \Phi_e = 0 \quad , \qquad \Phi_e - \Phi_d = 0 \quad .$$

Jede von diesen Gleichungen, von denen die letzte eine Folge der beiden ersten ist, gibt p als Funktion von T. Wir haben also zwei unabhängige Gleichungen, etwa

$$p = f_1(T) \qquad \text{und} \qquad p = f_2(T) \quad ,$$

die zwei Kurven charakterisieren. Der Schnittpunkt beider ist der Punkt, an welchem gemeinschaftliches Gleichgewicht herrscht. Man bezeichnet ihn als Tripelpunkt. Er wird für Wasser erhalten, indem man die Dampfspannungskurve über reinem Wasser und die Dampfspannungskurve über Eis zeichnet. Dieser Punkt ist nicht etwa der Punkt, welcher 0^0 und 1 Atm. entspricht. Vielmehr muß für ihn der Druck des gesättigten Dampfes gleich dem Schmelzdruck sein. Bei 0^0 aber ist der Druck des gesättigten Dampfes 4,62 mm, der Schmelzdruck aber 760 mm. Da die Schmelztemperatur mit abnehmendem Drucke zunimmt und zwar pro Atmosphäre um ungefähr $0,0073^0$, so entspricht die Temperatur $+ 0,0073^0$ und der Druck 4,62 mm ungefähr dem Tripelpunkte.[2]

V. Die allgemeinen chemischen Systeme und die Phasenregel.

36. Das Beispiel des Wassers in seinen drei Aggregatzuständen führt zu einer von GIBBS eingeführten zweckmäßigen Erweiterung der Begriffe, welche sich auf ein allgemeines System anwenden ließen, das chemische und physikalische Umwandlungen ausführen kann.

Wenn wir ein System haben, das aus einer beliebigen Anzahl nebeneinander befindlicher fester, flüssiger und gasförmiger Körper besteht, so nennen wir jeden einzelnen Körper, der durch eine feste Grenzfläche von den übrigen getrennt ist, eine Phase des Systems. Je zwei feste Körper sind immer getrennt, sie

---

[1] Weiteres Material darüber siehe unter anderen W. FISCHER, WIED. Ann. **28.** 400. 1886. J. FERCHE, ibid. **44.** 265. 1891. Siehe auch den Aufsatz „Dämpfe". — [2] Siehe darüber G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **103.** 206. 1858. J. THOMSON, Phil. Mag. (4) **47.** 442. 1874. J. MOUTIER, Ann. Chim. Phys. (5) **1.** 343. 1874. M. PLANCK, WIED. Ann. **15.** 446. 1882. A. PONSOT, C. R. **119.** 791. 1894. J. D. VAN DER WAALS, Zittingsversl. Akad. Wetensch. Amsterdam 1896/97. p. 482; Beibl. **21.** 715. 1897.

Digitized by Google

bilden zwei Phasen des Systems, auch wenn sie etwa als Pulver gemischt sind; denn man kann immer durch eine feste Fläche die Pulverkörner des einen Körpers von denen des anderen abgeschnitten denken. Zwei Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, sondern die durch eine feste Fläche getrennt sind, wie Quecksilber und Alkohol oder Wasser und Terpentinöl bilden ebenfalls zwei Phasen des Systems. Dagegen zwei gemischte Flüssigkeiten, wie Alkohol und Wasser, bilden zusammen eine Phase des Systems. Im gasförmigen Zustand kann nur eine einzige Phase vorhanden sein, da alle Gase sich mischen.[1]

Also wenn z. B. fester kohlensaurer Kalk $CaCO_3$ mit seinen Dissoziationsprodukten, dem festen Calciumoxyd CaO und der gasförmigen Kohlensäure CO_2 unser System bilden, so besteht das System aus drei Phasen.

Wäre außerdem noch geschmolzenes $CaCO_3$ vorhanden, so wären vier Phasen im System. Wasser mit Eis und Wasserdampf zusammen bilden drei Phasen, Wasser mit Eis allein ohne Dampf bilden ein System mit zwei Phasen.

In einem solchen System können nun verschiedene Molekülgattungen vorhanden sein. Aber nicht alle Molekülgattungen sind an Quantität unabhängig voneinander. Besteht das System aus $CaCO_3$, CaO und CO_2, so sind bloß zwei unabhängige Molekülgattungen vorhanden, denn aus CaO und CO_2 ergibt sich molekülweise der zusammengesetzte Körper $CaCO_3$, falls alle Substanzen im Verhältnis ihrer Molekülgewichte als im System vorhanden angenommen werden. Eis, Wasser und Wasserdampf bestehen nur aus einer unabhängigen Molekülgattung. Auch wenn der Wasserdampf zum Teil in Wasserstoff und Sauerstoff dissoziiert, so sind die Mengen des aus jeder dissoziierten Menge H_2O entstehenden H und O ebenfalls bestimmt. sie sind also nicht mehr unabhängig, sondern abhängig von diesen. Nur wenn man noch etwa, unabhängig von dem dissoziierten Wasserdampf, Sauerstoff oder Wasserstoff oder beide in das System einführen würde, so hätte man noch ein oder zwei unabhängige weitere Bestandteile.

Wir nehmen ein System an, das n unabhängige Bestandteile besitzt. In jeder Phase des Systems werden im allgemeinen die n unabhängigen Bestandteile vorhanden sein, vielleicht in variablen Mengen und das ganze System ist dann im Gleichgewicht, wenn Druck, Temperatur und die Potentiale (p. 600) der einzelnen unabhängigen Bestandteile in jeder Phase gleich sind. Ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile n, so ist der Zustand jeder Phase abhängig von Druck, Temperatur und n Potentialen, also im ganzen von $n + 2$ Variablen. Die Zahl der Phasen, welche überhaupt möglich sind, ist daher höchtens gleich $n + 2$

$$z = n + 2 \quad ,$$

denn dann sind $n + 2$ Gleichungen zwischen $n + 2$ Variablen vorhanden. Aber die Zahl der Phasen kann geringer sein, so daß wir haben

$$z \leqq n + 2 \quad .$$

Der in dieser Ungleichung enthaltene Satz ist die Gibbssche Phasenregel.

Die Anzahl der Phasen eines Systems ist höchstens gleich der um 2 vermehrten Zahl seiner unabhängigen Bestandteile.

37. Bildet ein System aus n Bestandteilen gerade $n + 2$ Phasen, so sind im Gleichgewicht Druck, Temperatur und die Werte der Potentiale für alle Phasen vollkommen bestimmt. Als Beispiel dient der Tripelpunkt von Wasser, wenn es als Eis, Wasser, Wasserdampf zusammen besteht. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile ist dann 1, die Zahl der Phasen 3.[2]

---

[1] Eine ausführliche Erläuterung des Begriffs Phase gibt D. Baneroft, Journ. de Phys. (3) **9.** 5. 1900. — [2] E. Riecke, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 268. 1890. C. H. Wind, ibid. **31.** 390. 1899; Arch. néerl. (2) **4.** 323. 1902. P. Saurel, Journ. phys. Chemistry **5.** 170. 401. 1901; **6.** 61. 1902. J. E. Trevor, ibid. **5.** 259. 1901; **6.** 185. 1902. G. Tammann, Drudes Ann. **6.** 65. 1901.

Digitized by Google

Wenn $z = n + 1$, so ist von den $n + 2$ Variablen des Systems eine beliebig, es kann dann Gleichgewicht bei jedem beliebigen Wert (innerhalb bestimmter Grenzen) dieser einer Variablen bestehen. Wird als diese Variable die Temperatur genommen, so kann bei jeder Temperatur Gleichgewicht bestehen, wenn die anderen Variablen einen danach bestimmten Wert haben. Als Beispiel dient flüssiges Wasser und Wasserdampf, zwei Phasen eines unabhängigen Bestandteiles, welche bei jeder Temperatur im Gleichgewicht sind, falls der Druck den durch die Temperatur bestimmten Wert des gesättigten Dampfdruckes hat. Man bezeichnet diesen Fall als den des vollständigen heterogenen Gleichgewichts. Durch eine unabhängige Variable ist also dann der Zustand aller Phasen bestimmt.

Wenn $z = n$ ist, ist der Zustand des Systems durch zwei unabhängige Variable bestimmt. Ist $n = 1$, so hat man einen homogenen Körper in einem einzigen Aggregatzustand. Durch Druck und Temperatur ist sein Zustand völlig bestimmt. Für $n = 2$ dient als Beispiel eine Mischung zweier Flüssigkeiten mit ihrem Dampfe. In dem flüssigen Teile, wie im dampfförmigen sind beide Bestandteile enthalten, deren Zustand (Konzentration) von Druck und Temperatur abhängen.

Die Phasenregel gibt bei bekannter Zahl der unabhängigen Bestandteile immer an, wieviel Phasen höchstens im Gleichgewicht existieren können und ist in dieser Beziehung für die physikalische Chemie von besonderer Bedeutung geworden.[1]

VI. Dissoziation von Körpern.

38. Die Dissoziation von Körpern[2] ist theoretisch in verschiedener Weise zu behandeln, je nachdem die Körper, um die es sich handelt, d. h. der zusammengesetzte Körper und seine Dissoziationsprodukte alle Körper von konstanter Zusammensetzung oder von variabler Zusammensetzung sind. Das letztere ist immer dann der Fall, wenn ein Gemenge von mehreren Gasen vorliegt. Das erstere ist dann der Fall, wenn sowohl im festen, wie im flüssigen, wie im gasförmigen Zustand nur einheitliche Stoffe vorhanden sind. Als ein bekanntes Beispiel dieser letzteren, einfachsten Klasse von Dissoziationserscheinungen dient der kohlensaure Kalk $CaCO_3$, welcher in Kalk CaO und Kohlensäure CO_2 zerfällt. Hier besteht das ganze System aus zwei einheitlichen festen Phasen $CaCO_3$ und CaO und einer einheitlichen gasförmigen Phase CO_2 und die Gesetze der Dissoziation sind hier in derselben Weise einfach zu behandeln, wie die Gesetze der Verdampfung und Schmelzung.

Komplizierter dagegen sind die Fälle, in denen mehrere Gase sich bilden. Da es in jedem System nur eine gasförmige Phase geben kann, so hat man es hier nicht mit einem Gase konstanter Zusammensetzung, sondern variabler Zusammensetzung zu tun, insofern die einzelnen Bestandteile des Gemenges in verschiedenen Quantitäten im Gemenge vorhanden sein können. Beispiele dafür liefern die Dissoziation folgender Körper:

1. Die zusammengesetzte Substanz und ihre beiden dissoziierten Bestandteile sind gasförmig. Beispiel: $2JH$ zerfällt in J_2 und H_2.

2. Die zusammengesetzte Substanz ist fest, ihre beiden dissoziierten Bestandteile sind gasförmig. Beispiel: Carbaminsaures Ammoniak $CO_2(NH_3)_2$ zerfällt in Kohlensäure CO_2 und Ammoniak $2(NH_3)$.

---

[1] W. NERNST, Theoretische Chemie. 4. Aufl. W. OSTWALD, Allgemeine Chemie. — [2] Die erste thermodynamische Behandlung dieser Prozesse gab HORSTMANN, dessen Aufsätze von VAN'T HOFF in OSTWALDs Klassikern der exakten Naturwissenschaften, Nr. 137, Leipzig, W. ENGELMANN, neu herausgegeben sind.

Digitized by Google

3. Die zusammengesetzte Substanz ist gasförmig; von den Bestandteilen ist der eine fest, der andere gasförmig. Beispiel: Selenwasserstoffsäure SeH_2 gasförmig, zerfällt in festes Selen Se und Wasserstoff.

Bei allen Dissoziationserscheinungen ist die Frage, die gestellt wird, folgende: Da sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke jede von solchen Substanzen dissoziiert, so wird gefragt, welches ist der Gleichgewichtszustand eines Systems, das aus der zusammengesetzten Substanz und ihren Bestandteilen besteht. Kennt man in diesem Gleichgewichtszustand die relative Menge jeder der drei Substanzen als Funktion von Druck und Temperatur, so kann man stets sagen, ob bei gegebenen Gewichtsmengen der Substanzen Gleichgewicht vorhanden ist oder nicht.

Die gestellte Frage wird einfach beantwortet, indem man das thermodynamische Potential eines solchen Systems, das aus verschiedenen Bestandteilen besteht, aufstellt und die Bedingung einführt, daß bei jedem Prozeß das thermodynamische Potential nur abnehmen darf, im Gleichgewichtszustand konstant bleiben muß.[1]

39. Da alle chemischen Prozesse immer atomweise vor sich gehen, so ist es zweckmäßig, was zuerst PLANCK[2] getan hat, nicht die absoluten Gewichtsmengen der einzelnen Substanzen in die Formeln einzuführen, sondern vielmehr die Zahl der Moleküle, die eine Umsetzung erfahren können. Um das zu tun, muß man das thermodynamische Potential einer jeden Substanz nicht auf die Gewichtseinheit, sondern auf die Größe des Molekulargewichts, etwa das Grammolekül beziehen.

40. Die Dissoziation des kohlensauren Kalkes[3] läßt sich nun einfach in gleicher Weise behandeln, wie die Verdampfung flüssigen Wassers. Ein System, bestehend aus CaO, $CaCO_3$ und CO_2 in solchen Gewichtsmengen, daß sie der Formel

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

entsprechen, besteht aus zwei unabhängigen Bestandteilen und besitzt drei Phasen. Jeder der beiden festen Körper bildet eine Phase, der gasförmige die dritte. Es ist die Zahl der Phasen um 1 größer als die Zahl der unabhängigen Bestandteile und es existiert also zwischen diesen drei Körpern ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht, welches nur von einer Variablen, etwa der Temperatur, abhängt.

Wir denken uns die drei Körper $CaCO_3$, CaO, CO_2 zusammen in einem Gefäß. Es mögen n_1 Grammoleküle des ersten, n_2 des zweiten, n_3 des dritten vorhanden sein. Mit φ_1 werde das thermodynamische Potential von 1 Grammmolekül $CaCO_3$ bezeichnet, mit φ_2 und φ_3 die thermodynamischen Potentiale von je 1 Grammolekül CaO und CO_2. Dann sind, da das drei Körper konstanter Zusammensetzung sind, φ_1, φ_2, φ_3 nur Funktionen von Druck und Temperatur. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems ist dann

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3 \quad .$$

Wenn Druck und Temperatur festgehalten werden, so kann eine Änderung in dem System dadurch entstehen, daß sich die zusammengesetzte Substanz dissoziiert, oder daß die Bestandteile CaO und CO_2 sich zu $CaCO_3$ verbinden. Durch solche Vorgänge werden die Molekülzahlen der einzelnen Bestandteile verändert und das thermodynamische Potential erfährt die Zunahme

$$d\Phi = \varphi_1 \, d n_1 + \varphi_2 \, d n_2 + \varphi_3 \, d n_3 \quad .$$

[1] J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, übersetzt von OSTWALD. Leipzig 1892. P. DUHEM, Le potential thermodynamique. Paris 1886; Thermodynamique et Chimie. Paris 1902. Eine einfache Herleitung der folgenden Sätze gibt CH. M. v. DEVENTER, Ztschr. f. phys. Chem. **2**. 92. 1888. — [2] M. PLANCK, WIED. Ann. **32**. 462. 1887. Siehe auch E. RIECKE, ibid. **42**. 483. 1892. — [3] Über ähnliche Fälle von Dissoziation s. A. BOUZOT, C. R. **136**. 1395. 1903.

Digitized by Google

Die Änderungen dn_1, dn_2, dn_3 sind aber nicht unabhängig voneinander, da aus 1 Molekül $CaCO_3$ immer nur je 1 Molekül CaO und 1 Molekül CO_2 entstehen kann. Es kommt nur auf die Verhältnisse der sich umsetzenden Mengen an. Es sei ν_1 diejenige Zahl von Grammolekülen der ersten Art, ν_2 und ν_3 seien die der zweiten und dritten Art, welche nach der chemischen Umsetzungsformel, in diesem Falle also

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

in chemische Umwandlung eintreten. Dann ist

$$dn_1 = a\nu_1 \quad , \qquad dn_2 = a\nu_2 \quad , \qquad dn_3 = a\nu_3 \quad ,$$

wo a eine ganz beliebige Zahl ist und wo von den Größen $\nu_1\,\nu_2\,\nu_3$ einige positiv, die anderen negativ sein müssen. Dann ist die Zunahme des thermodynamischen Potentials

$$d\Phi = a(\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \nu_3\varphi_3)$$

und nach unseren allgemeinen Gesetzen ist nur eine solche Umsetzung möglich, bei der $d\Phi < 0$. In unserem Falle ist, wenn sich $CaCO_3$ zerlegt in CaO und CO_2

$$\nu_1 = -1 \quad , \qquad \nu_2 = +1 \quad , \qquad \nu_3 = +1 \quad ,$$

wenn dagegen CaO und CO_2 zu $CaCO_3$ zusammentreten, ist

$$\nu_1 = +1 \quad , \qquad \nu_2 = -1 \quad , \qquad \nu_3 = -1 \quad .$$

Es wird also in diesen beiden Fällen

$$d\Phi = \mp a(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \quad .$$

Ist nun bei gegebenem Drucke und bei gegebener Temperatur

$$\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 > 0 \quad ,$$

so kann nur das obere Vorzeichen gelten, d. h. $CaCO_3$ zersetzt sich.

Ist dagegen $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 < 0$, so kann nur das untere Vorzeichen gelten, d. h. $CaCO_3$ bildet sich.

Gleichgewicht zwischen den drei Substanzen ist vorhanden, wenn

$$d\Phi = 0$$

ist. In unserem Falle also tritt dann Gleichgewicht zwischen den drei Substanzen ein, wenn

$$\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = 0 \quad .$$

Bei einem allgemeineren System, das aus n konstant zusammengesetzten Körpern besteht, ist die entsprechende Gleichgewichtsbedingung

$$\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \nu_3\varphi_3 + \ldots = 0 \quad .$$

Bleiben wir bei unserem Beispiel. φ_1, φ_2, φ_3 sind nur Funktionen von Druck und Temperatur, also ist die Gleichgewichtsbedingung ausführlich geschrieben

$$\varphi_1(p, T) - \varphi_2(p, T) - \varphi_3(p, T) = 0 \qquad \text{oder} \qquad p = f(T) \quad .$$

Es besteht also im Gleichgewichtsfalle eine Gleichung zwischen Druck und Temperatur, d. h. bei jeder gegebenen Temperatur muß im Gleichgewichtsfalle der Druck des Systems, das ist hier der Druck der Kohlensäure, einen ganz bestimmten Wert haben. Diesen Druck wollen wir als den Dissoziationsdruck π bezeichnen. Solange bei gegebener Temperatur die Kohlensäure diesen Druck noch nicht hat, muß sich noch mehr Kohlensäure (und CaO) bilden, wenn umgekehrt der äußere Druck bei gegebener Temperatur größer wird, verbindet sich die Kohlensäure mit CaO zu kohlensaurem Kalk. Unsere Gleichung zeigt also an, daß bei diesem Prozeß, wie bei der Schmelzung, bei der Verdampfung, bei der

Digitized by Google

Sublimation, der Dissoziationsdruck π eine bloße Funktion der Temperatur ist. Geht man auf der Gleichgewichtskurve um $d\pi$ und dT weiter, so ist

$$\left(\nu_1 \frac{d\varphi_1}{d\pi} + \nu_2 \frac{d\varphi_2}{d\pi} + \nu_3 \frac{d\varphi_3}{d\pi}\right) d\pi + \left(\nu_1 \frac{d\varphi_2}{dT} + \nu_2 \frac{d\varphi_2}{dT} + \nu_3 \frac{d\varphi_3}{dT}\right) dT = 0 \quad .$$

Da nun nach der allgemeinen Definition von φ (p. 602)

$$\frac{d\varphi_1}{d\pi} = v_1 \quad , \qquad \frac{d\varphi_2}{d\pi} = v_2 \quad , \qquad \frac{d\varphi_3}{d\pi} = v_3$$

ist, wo v_1, v_2, v_3 die Volumina von je 1 Grammolekül der Körper 1, 2, 3 sind, und da ferner

$$\frac{d\varphi_1}{dT} = - s_1$$

gleich der negativ genommenen Entropie von 1 Grammolekül der Körper 1 u. s. w. ist, so wird die Gleichung zu

$$(\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3) \frac{d\pi}{dT} - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) = 0 \quad .$$

Im Falle des kohlensauren Kalkes wird die Gleichung

$$(v_1 - v_2 - v_3) \frac{d\pi}{dT} - (s_1 - s_2 - s_3) = 0 \quad .$$

Nun ist $\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$ gleich der Volumenänderung u, welche eintritt, wenn ν_1 Moleküle 1 sich in ν_2 und ν_3 Moleküle von 2 und 3 spalten. Es ist also u gleich der Änderung des Gesamtvolumens bei der Reaktion, und ebenso ist $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$ gleich der Änderung der Gesamtentropie. Diese ist aber nach dem zweiten Hauptsatze gleich der bei der Reaktion zugeführten Wärme, der Dissoziationswärme L (pro Grammolekül genommen) dividiert durch die Temperatur. Es wird also

$$L = T u \frac{d\pi}{dT}$$

eine Gleichung von genau derselben Form, wie sie bei Aggregatszustandsänderungen abgeleitet wurde. Diese Gleichung ist zuerst von HORSTMANN[1] gefunden worden, sie und das durch die obige Gleichung ausgesprochene Gesetz wurde von VAN'T HOFF[2] bestätigt.[3]

41. Die Berechnung des Gleichgewichts in dem Falle, daß die gasförmige Phase aus einem Gemenge mehrerer Gase besteht, bei dissoziierten Gasen, ist zuerst von HORSTMANN[4], dann insbesondere von GIBBS[5], DUHEM[6], PLANCK[7], RIECKE[8] ausgeführt worden. Es werden dabei die Annahmen gemacht:

1. Daß jedes Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz folge[9],

2. daß das DALTONsche Gesetz gilt, d. h., daß jedes Gas den ganzen Raum vollständig einnimmt und einen Druck ausübt, als ob es allein vorhanden wäre.

Unter diesen Annahmen läßt sich leicht zeigen, daß das thermodynamische Potential eines Gasgemenges gleich der Summe der

[1] A. HORSTMANN, Berl. Ber. **2.** 137. 1869; OSTWALDs Klassiker Nr. 137. Leipzig. W. Engelmann. — [2] J. H. VAN'T HOFF u. CH. M. v. DEVENTER, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 165. 1887. E. REICHER, ibid. 220. 1887. — [3] s. P. SAUVEL. Journ. phys. Chemistry **4.** 193. 1900. — [4] A. HORSTMANN, Berl. Ber. **2.** 137. 1869. — [5] J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien. Deutsch von W. OSTWALD. 1892. — [6] P. DUHEM, Le potential thermodynamique 1886. — [7] M. PLANCK, WIED. Ann. **31.** 189. 1887; **32.** 462. 1887. — [8] E. RIECKE, ibid. **42.** 483. 1892. — [9] Unter Zugrundelegung nicht des MARIOTTEschen, sondern des VAN DER WAALSschen Gesetzes hat SWART diese Erscheinungen behandelt. Dissertation Amsterdam 1890. Siehe auch E. RIECKE, WIED. Ann. **53.** 385. 1894.

Digitized by Google

thermodynamischen Potentiale der Einzelgase ist. Das Gasgemenge habe die Temperatur T und den Druck p und nehme dabei das Volumen V ein. Nach dem DALTONschen Gesetz ist:

$$p = p_1 + p_2 \quad ,$$

wenn p_1, p_2 die Partialdrucke sind. Es seien n_1 Moleküle des ersten Gases jedes vom Molekulargewicht ω_1 und n_2 Moleküle des zweiten Gases, jedes vom Molekulargewicht ω_2 vorhanden. Sind dann R_1 und R_2 die Konstanten des MARIOTTEschen Gesetzes (pro Masseneinheit) der beiden Gase, so ist

$$p_1 = n_1 \omega_1 R_1 \frac{T}{V} \quad , \qquad p_2 = n_2 \omega_2 R_2 \frac{T}{V} \quad .$$

Da die Konstanten R_1 und R_2 dem Molekulargewicht ω_1 und ω_2 umgekehrt proportional sind, so ist

$$\omega_1 R_1 = \omega_2 R_2 = H \quad ,$$

wo H die Konstante für 1 Grammolekül H_2 ist (s. oben p. 616). Es ist also

$$p_1 = n_1 H \frac{T}{V} \quad , \qquad p_2 = n_2 H \frac{T}{V} \quad .$$

Das thermodynamische Potential der beiden einzelnen Gase und des Gemisches sind

$$\Phi_1 = U_1 - TS_1 + p_1 V \quad , \qquad \Phi_2 = U_2 - TS_2 + p_2 V \quad ,$$
$$\Phi = U - TS + pV \quad .$$

Nun ist $U_1 + U_2 = U$ gleich der Gesamtenergie des Gasgemenges, wenn wir voraussetzen, daß die drei Gase sich ohne Arbeitsleistung (auch chemische) mischen. Wenn noch gezeigt werden kann, daß die Entropie S des Gasgemisches gleich $S_1 + S_2$, so ist dann auch $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$.

Nun ist

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U_1}{\partial T} + \frac{\partial U_2}{\partial T}\right) dT + (p_1 + p_2)\frac{dV}{T} \quad .$$

Da nun

$$dS_1 = \frac{\partial U_1}{\partial T}\frac{dT}{T} + p_1 \frac{dV}{T} \qquad \text{und} \qquad dS_2 = \frac{\partial U_2}{\partial T}\frac{dT}{T} + p_2\frac{dV}{T}$$

ist, so ist $dS = dS_1 + dS_2$, also $S = S_1 + S_2$, da es auf die Konstante bei den Differenzbetrachtungen nicht ankommt. Also ist

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 \quad .$$

Es seien nun φ_1 und φ_2 die thermodynamischen Potentiale für je 1 Grammmolekül unserer beiden Gase. Dann ist

$$\Phi_1 = n_1 \varphi_1 \quad , \qquad \Phi_2 = n_2 \varphi_2 \quad .$$

Ebenso ist, wenn wir ein Gemenge von mehreren Gasen haben, in einfacher Bezeichnung

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 + n_3 u_3 + \ldots \quad , \qquad S = n_1 s_1 + n_2 s_2 + n_3 s_3 + \ldots \quad ,$$
$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3 + \ldots$$

Um das Potential φ_1 von 1 Grammolekül des ersten Gases zu bilden, bedenken wir, daß das erste Gas unter dem Partialdruck p_1 steht, daß n_1 Moleküle von ihm den Raum V, also ein Molekül den Raum

$$v_1 = \frac{V}{n_1}$$

Digitized by Google

einnimmt, und daß daher nach der Definition

$$\varphi_1 = u_1 - T s_1 + p_1 v_1$$

ist, worin u_1 und s_1 Energie und Entropie pro Grammolekül des ersten Gases bedeuten.

Es ist nun nach unseren früheren Betrachtungen (oben p. 595)

$$u_1 = \gamma_1 T + c_1 \quad ,$$

wo γ_1 die spezifische Wärme bei konstantem Volumen des ersten Gases (pro Grammolekül) ist.

Ferner ist

$$d s_1 = \frac{d u_1 + p_1 d v_1}{T} = \gamma_1 \frac{d T}{T} + H \frac{d v_1}{v_1} \quad ,$$

also

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log v_1 + k_1 \quad .$$

Da nun

$$p_1 V = n_1 H T \quad , \qquad p_2 V = n_2 H T \quad , \qquad p_3 V = n_3 H T \ldots$$

und

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots$$

ist, so ist

$$p V = H T (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \quad ,$$

also

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log \left[\frac{H T}{p} \, \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n} \right] + k_1 \quad .$$

Wir bezeichnen die Gesamtzahl aller Moleküle aller Gase mit N, also

$$n_1 + n_2 + \ldots = N$$

und setzen

$$\frac{n_1}{N} = h_1 \quad , \qquad \frac{n_2}{N} = h_2 \quad \ldots \quad \frac{n_n}{N} = h_n \quad .$$

Dann ist, wenn wir $H \log H$ mit in die Konstante k_1 hineinnehmen,

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_1 + k_1 \quad .$$

Die Größen h_1, h_2 ... geben die Konzentrationen der einzelnen Stoffe im Gemenge an und zwar die numerischen Konzentrationen. Endlich wird

$$\varphi_1 = \gamma_1 T + c_1 - \gamma_1 T \log T - H T \log \frac{T}{p} + H T \log h_1 - k_1 T + p_1 v_1 \quad .$$

Es wird also

$$\begin{aligned} U &= n_1 (\gamma_1 T + c_1) + n_2 (\gamma_2 T + c_2) + \ldots \\ S &= n_1 \left(\gamma_1 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_1 + k_1 \right) \\ &\quad + n_2 \left(\gamma_2 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_2 + k_2 \right) \\ &\quad + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad , \end{aligned}$$

also endlich, da

$$\begin{aligned} n_1 p_1 v_1 + n_2 p_2 v_2 + n_3 p_3 v_3 + \ldots &= V (p_1 + p_2 + p_3 + \ldots) = p V \\ &= H T (n_1 + n_2 + n_3 \ldots) \end{aligned}$$

Digitized by Google

ist

$$\Phi = U - TS + pV \quad .$$

$$\begin{aligned}\Phi = \quad & n_1 \left(\gamma_1 T + c_1 - \gamma_1 T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_1 - k_1 T + HT\right) \\ + \quad & n_2 \left(\gamma_2 T + c_2 - \gamma_2 T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_2 - k_2 T + HT\right) \\ + \quad & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}$$

oder

$$\Phi = \sum n_i \left(\gamma_i T + c_i - \gamma_i T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_i - k_i T + HT\right) \quad .$$

Irgend eine Veränderung des Systems bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke kann nur darin bestehen, daß sich die Zahl der Moleküle der einzelnen Bestandteile ändert, und darin besteht gerade die hier zu untersuchende Dissoziation. Ändern sich die Größen $n_1 n_2 \ldots$ alle um $dn_1 dn_2 \ldots$, so wird die Änderung von Φ

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_2 + \ldots$$

Um $d\Phi$ zu bilden, beachten wir, daß jedes Glied der Summe in Φ aus zwei Teilen besteht, deren erste unabhängig von n ist, während der zweite n enthält.

Setzen wir

$$\psi_i = \gamma_i T + c_i - \gamma_i T \log T - HT \log \frac{T}{p} - k_i T + HT \quad ,$$

so wird

$$\Phi = \sum n_i (\psi_i + HT \log h_i) \quad ,$$

$$d\Phi = \sum dn_i (\psi_i + HT \log h_i) + \sum n_i HT d \log h_i \quad .$$

Nun ist

$$\sum n_i d \log h_i = \sum \frac{n_i}{h_i} dh_i$$

und da

$$\frac{n_i}{h_i} = N = n_1 + n_2 + \ldots$$

ist, ist

$$\sum n_i d \log h_i = N \sum h_i = N d \sum h_i \quad .$$

Nun ist

$$\sum h_i = h_1 + h_2 + \ldots = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} = 1 \quad ,$$

also bleibt

$$d\Phi = \sum (\psi_i + HT \log h_i) dn_i \quad .$$

Die Änderungen dn_1, dn_2 sind aber wieder nicht willkürlich, sondern sie erfolgen nach den Gesetzen der chemischen Umwandlung, wie sie durch die Gleichung des Prozesses gegeben sind. Zerfällt z. B. $2JH$ in J_2 und H_2, so ist die Gleichung

$$2JH = J_2 + H_2 \quad .$$

Setzen wir also für dn_1, $dn_2 \ldots$, von denen ja nur die Verhältnisse bestimmt sind, die kleinsten durch die Gleichung des Prozesses sich ergebenden Zahlen ν_1, $\nu_2 \ldots$ ein, die positiv oder negativ sein können, so ergibt sich

Digitized by Google

$$d\Phi = \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \ldots$$

Besteht z. B. der Prozeß in der Zersetzung von $2JH$ in J_2 und H_2, so ist

$$\nu_1 = -2 \quad , \quad \nu_2 = 1 \quad , \quad \nu_3 = 1 \quad .$$

Es wird also

$$d\Phi = \sum_i \nu_i \left[\gamma_i T - \gamma_i T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_i + HT - k_i T + c_i\right]$$

oder anders geschrieben

$$\begin{aligned} d\Phi = & [T - T\log T](\nu_1\gamma_1 + \nu_2\gamma_2 + \nu_3\gamma_3 + \ldots) \\ & + HT\left[1 - \log\frac{T}{p}\right](\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots) \\ & - T(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \ldots \\ & + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \ldots \\ & + HT(\nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \nu_3 \log h_3 + \ldots) \quad . \end{aligned}$$

Setzen wir nun zur Abkürzung

$$\begin{aligned} & \nu_1\gamma_1 + \nu_2\gamma_2 + \nu_3\gamma_3 + \ldots = g' H \quad , \\ & \nu + \nu_1 + \nu_2 + \ldots = \nu_0 \quad , \\ & \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \nu_3 k_3 + \ldots = H \log k_0 \quad , \\ & \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \nu_3 c_3 \ldots = -H \log c_0 \quad , \end{aligned}$$

so wird

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{T} = & (1 - \log T) g' H + H(1 - \log T)\nu_0 + \nu_0 H \log p - H \log k_0 \\ & - \frac{H \log c_0}{T} + H(\nu_1 \log h_1 + \nu_1 \log h_2 + \ldots) \quad . \end{aligned}$$

Setzen wir hier noch

$$g' + \nu_0 = a \quad , \qquad -a + \log k_0 = \log B \quad ,$$

so wird

$$\frac{d\Phi}{HT} = (\nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \ldots) - \log B - a \log T + \log(p)^{\nu_0} - \frac{\log c_0}{T} \quad .$$

Jeder mögliche Prozeß kann nur so vor sich gehen, daß $d\Phi$ abnimmt. Daraus sind die Vorzeichen von $\nu_1, \nu_2 \ldots$ zu bestimmen. Für den Fall des Gleichgewichts ist $d\Phi = 0$, und dies ergibt

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} + \ldots h_i^{\nu_i} = B T^a \left(\frac{1}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}} = B T^{g'} \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}} \quad . \tag{1}$$

Dies ist die allgemeine Gleichgewichtsgleichung für ein System von i gasförmigen Körpern.

Man kann im allgemeinen ohne große Fehler diese Formel vereinfachen. Setzt man nämlich voraus, daß die Molekularwärme eines Gases gleich der Summe der Atomwärmen ist und daß dies für die betrachteten Gase gilt, so folgt

$$\nu_1\gamma_1 + \nu_2\gamma_2 \ldots \nu_i\gamma_i = 0 \quad .$$

Denn es ist $\nu_1\gamma_1 \ldots \nu_i\gamma_i$ gleich der Änderung, welche die Molekularwärmen aller Stoffe bei der betrachteten Umsetzung erleidet. Da aber dabei alle Atom-

Digitized by Google

wärmen und die Anzahl der Atome unverändert bleiben, so ist diese Änderung gleich Null.

Dann wird also $g' = 0$ und es wird

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots h_i^{\nu_i} = B \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}} \quad . \tag{2}$$

Es ergeben sich verschiedene Gesetze in den beiden Fällen:

1. daß die Zahl der Moleküle bei der Reaktion ungeändert bleibt,
2. daß diese Zahl sich verändert.

Erster Fall.

42. Wenn die Zahl der Moleküle unverändert bleibt, ist $\nu_0 = 0$. Dies ist der Fall bei der Umsetzung von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff nach der Formel

$$2\,JH = J_2 + H_2 \quad .$$

Dann ist nämlich $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, also $\nu_0 = 0$.

Die Formel (2) liefert hier

$$\frac{h_2 h_3}{h_1^2} = B c_0^{\frac{1}{T}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B c_0^{\frac{1}{T}} \quad ,$$

sie zeigt also zunächst, daß der Gleichgewichtszustand nur von der Temperatur abhängt, unabhängig von Druck und Volumen ist. Dies ist durch die Versuche von LEMOINE[1] bewiesen.

Die Konstante c_0 hat eine einfache Bedeutung.

Wenn die Gase sich dissoziieren (bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke, also auch konstantem Volumen), so ist die zu der Reaktion nötige Wärmemenge

$$\delta Q = d U = u_1 d n_1 + u_2 d n_2 + u_3 d n_3 \ldots \quad ,$$

da äußere Arbeit dabei nicht geleistet wird. Ist nun

$$d n_1 : d n_2 : d n_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 \quad ,$$

so wird bei Berücksichtigung der obigen Werte für u_1, u_2 ...

$$\delta Q = (\gamma_1 T + c_1)\nu_1 + (\gamma_2 T + c_2)\nu_2 + \ldots = g' H T - H \log c_0 \quad .$$

Da bei unserer Annahme $g' = 0$ ist, so ist also

$$\delta Q = - H \log c_0 \quad .$$

δQ ist nun gleich der Dissoziationswärme, welche zugeführt werden muß, damit zwei Moleküle JH sich umsetzen. Nennen wir L die Dissoziationswärme pro Gramm Substanz und ω das Molekulargewicht der Substanz, so ist

$$L = 2\,\omega\,\delta Q \quad ,$$

also

$$\log c_0 = - \frac{L}{2\,\omega H} \quad , \qquad c_0 = e^{-\frac{L}{2\,\omega H}}$$

und es wird

$$\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B \cdot e^{-\frac{L}{2\,\omega H T}} \quad .$$

Hier sind also zwei Abteilungen wiederum zu unterscheiden.

---

[1] V. LEMOINE, Ann. Chim. Phys. (5) **12**. 183. 1877.

Digitized by Google

Abteilung a): L ist positiv, d. h. die Substanz verbraucht Wärme, um sich zu dissoziieren. Für $T=0$ ist dann $n_2 n_3/n_1^2 = 0$, also n_2 oder $n_3 = 0$. Mit wachsendem T wächst $n_2 n_3/n_1^2$, d. h. n_1 nimmt ab und n_2, n_3 nehmen zu. Bei $T=\infty$ ist $n_2 n_3/n_1^2 = B$.

Also, wenn die Dissoziationswärme positiv ist, so ist bei der absoluten Temperatur 0 nur die verbundene Substanz vorhanden ohne Zersetzung. Bei wachsender Temperatur schreitet die Zersetzung fort, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Bei $T=\infty$ ist immer noch keine vollständige Dissoziation vorhanden.

Aus den Versuchen von LEMOINE hat PLANCK[1] berechnet, daß bei $T=\infty$ noch 29 % des Jodwasserstoffes unzersetzt sind.

Abteilung b): L ist negativ, also die Dissoziation findet unter Wärmeentwickelung statt. Dann ist für $T=0$ $\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = \infty$, also $n_1 = 0$ und für $T=\infty$ ist $n_2 n_3/n_1^2 = B$.

Bei negativer Dissoziationswärme ist also bei $T=0$ die ganze Substanz zersetzt, bei steigender Temperatur tritt immer mehr Verbindung zwischen den Dissoziationsprodukten ein und bei $T=\infty$ ist die Zersetzung am kleinsten geworden, aber doch von Null verschieden.

Zweiter Fall.

43. Bei den Dissoziationen der zweiten Klasse ist ν_0 nicht gleich Null. In diese Klasse gehören die Reaktionen[2]

$N_2O_4 = NO_2$, also $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$, $\nu_0 = 1$,

$J_2 = 2J$, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$, $\nu_0 = 1$,

$C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr$, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, $\nu_0 = 1$,

$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, $\nu_0 = 1$.

Für alle diese Körper liefert die Dissoziationsformel

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \ldots = B \frac{T}{p} c_0^{\frac{1}{T}} \quad .$$

Die Konstante c_0 steht wieder in Beziehung zur Dissoziationswärme.

Die bei einer Änderung der Molekülzahlen zuzuführende Wärme ist hier

$$\delta Q = dU + p\,dV = \sum \frac{\partial U}{\partial n_i} d n_i + p \sum \frac{\partial V}{\partial n_i} d n_i \quad .$$

Da nun

$$V = N \frac{HT}{p} = \frac{HT}{p}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$

ist, so ist

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} = \frac{HT}{p} \qquad \text{und} \qquad \sum \frac{\partial V}{\partial n_i} d n_i = \frac{HT}{p} \sum d n_i \quad ,$$

also wenn wir wieder die Molekülzahlen $\nu_1\, \nu_2 \ldots$ einführen

$$\delta Q = g' HT - H \log c_0 + HT \nu_0 \quad .$$

Die Dissoziationswärme für 1 Grammolekül der zersetzten Substanz sei λ, so ist

$$\lambda = - H \log c_0 + H \nu_0 T \quad .$$

[1] M. PLANCK, WIED. Ann. 31. 200. 1887. — [2] A. NAUMANN, Thermochemie p. 115 ff. 1882. Siehe M. PLANCK, l. c., p. 200.

Digitized by Google

Führen wir in der obigen Formel ein $T/p = V/NH$ und bezeichnen die neue Konstante mit B', so wird

$$h_1^{\nu} h_2^{\nu} h_3^{\nu} \ldots = B' V \cdot c_0^{\frac{1}{T}} \quad .$$

Also im Falle der Zersetzung der Untersalpetersäure oder der Zersetzung des Jodmoleküls in Jodatome wird

$$\frac{n_2^{2}}{n_1} = B' V \cdot c_0^{\frac{1}{T}} \quad .$$

Im Falle der Zersetzung des Bromwasserstoffamylens oder des Phosphorpentachloridgases wird

$$\frac{n_2 n_3}{n_1} = B' V c_0^{\frac{1}{T}} \quad .$$

Zunächst sieht man, daß in dieser Klasse die Zersetzung abhängig ist von dem Volumen, welches von den Gasgemengen eingenommen wird.

Ist bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen Gleichgewicht eingetreten und vergrößert man das Volumen, so entspricht diesem ein Gleichgewichtszustand, in welchem n_2 bezw. n_3 größer und n_1 kleiner sind. Also durch Vergrößerung des Volumens bei konstanter Temperatur tritt neue Dissoziation ein.

Bei konstantem Drucke geht die Dissoziation vor sich nach dem Gesetz

$$\frac{n_2^{2}}{n_1} = C T c_0^{\frac{1}{T}} \qquad \text{oder} \qquad \frac{n_2 n_3}{n_1} = C T c_0^{\frac{1}{T}} \quad .$$

Trägt man für n_1, n_2, n_3 die Werte ein

$$n_1 = \frac{p_1 V}{T} \quad , \qquad n_2 = \frac{p_2 V}{T} \quad , \qquad n_3 = \frac{p_3 V}{T} \quad ,$$

so werden die Dissoziationsgleichungen auch

$$\frac{p_2^{2}}{p_1} = B' T c_0^{\frac{1}{T}} \qquad \text{bezw.} \qquad \frac{p_2 p_3}{p_1} = B' T c_0^{\frac{1}{T}} \quad .$$

Auf diese Form führen die Gleichungen von GIBBS[1], BOLTZMANN[2], VAN DER WAALS[3].

Für diejenigen Prozesse, bei denen ν_0 einen anderen Wert als 0 oder 1 hat, sind aus der allgemeinen Formel (1) (p. 671) auch die betreffenden Spezialisierungen leicht zu entnehmen.

Nach diesen Ausführungen sind nun die Dissoziationen bei Systemen, die nur aus gasförmigen Stoffen bestehen, vollständig erledigt.[4]

44. Wenn in dem betrachteten System außer dem Gasgemenge noch ein fester Körper auftritt, wie in den oben p. 664 erwähnten Fällen, entweder als ursprüngliche Substanz (Fall 2) oder als Dissoziationsprodukt (Fall 3), so wird die Formel für das Gleichgewicht komplizierter.

Bezeichnet man nämlich das thermodynamische Potential von 1 Grammolekül des festen Körpers mit $\Psi(p, T)$ und das thermodynamische Potential des Gas-

---

[1] J. W. GIBBS, SILL. Journ. **18.** 1879. — [2] L. BOLTZMANN, WIED. Ann. **22.** 65. 1884. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Beibl. **4.** 751. 1880. — [4] Über das sogenannte „GIBBSsche Paradoxon", siehe J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien. p. 192. C. NEUMANN, Ber. d. sächs. Ges. **43.** 75. 1891. P. DUHEM, Mém. de Lille **2.** Nr. 8. 1892. H. WIEDEBURG, WIED. Ann. **53.** 684. 1894.

Digitized by Google

gemenges aus n_2 und n_3 Molekülen der beiden Produkte mit $\Phi(p, T, n_2, n_3)$, so ist das gesamte thermodynamische Potential

$$\Omega = n_1 \Psi(p, T) + \Phi(p, T, n_2, n_3) \quad .$$

Falls n_1, n_2, n_3 die Veränderung $d n_1\, d n_2\, d n_3$ durchmachen, ändert sich Ω um

$$d\Omega = \Psi(p, T)\, d n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} d n_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} d n_3 \quad .$$

Setzen wir wieder $d n_1 : d n_2 : d n_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$, so ist im Falle des Gleichgewichts

$$\nu_1 \Psi(p, T) + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} = 0 \quad .$$

Daraus ersieht man, daß in die Gleichgewichtsbedingung eine unbekannte Funktion $\Psi(p, T)$ von Druck und Temperatur eingeht. Sie wird nämlich

$$h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} = B \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}} e^{-\nu_1 \Psi(p, T)} \quad .$$

Angenähert kann man allerdings $\Psi(p, T)$ für feste Körper explizite darstellen (s. oben p. 599).

VII. Lösung von Salzen und Mischung von Flüssigkeiten.

1. Sehr verdünnte Lösungen.

45. Die Lösungen von Salzen und Säuren oder von organischen Stoffen in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten bilden Körper, deren Zusammensetzung sich durch verschiedene Prozesse, Verdampfung, chemische Umsetzung ändern läßt. Es ist daher das thermodynamische Potential eines solchen Systems außer von Druck und Temperatur auch abhängig von der Zusammensetzung desselben. Für eine beliebige Lösung eines oder mehrerer Stoffe ist ein expliziter Ausdruck für das thermodynamische Potential noch nicht aufzustellen.[1] Wohl aber hat Planck[2] für sehr verdünnte Lösungen einen expliziten Aufdruck für Φ aufgestellt, aus dem sich eine Reihe Folgerungen ziehen lassen. Die Lösung möge bestehen aus n Molekülen Wasser und n_1, n_2, n_3, n_4 ... Molekülen einzelner Salze, z. B. Na_2SO_4, $NaNO_3$, H_2SO_4, HNO_3. Es kann auch die Lösung bestehen z. B. aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Alkohol, wobei wir sie als Mischung bezeichnen. Oder auch aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Kohlensäure, wobei sie als kohlensäurehaltiges Wasser (Selterwasser) bezeichnet wird. Der Charakter der großen Verdünnung besteht dann darin, daß alle Molekülzahlen n_1, n_2, n_3 ... sehr klein sein sollen gegenüber der Molekülzahl n.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die innere Energie und das Volumen durch lineare Funktionen der n darstellen, nämlich

$$U = n u + n_1 u_1 + n_2 u_2 + - \quad ,$$
$$V = n v + n_1 v_1 + n_2 v_2 + - \quad .$$

Darin sind die Größen u_i und v_i nicht mehr von den n abhängig, sondern nur von p und T. Aber sie haben bis auf die Größe u und v ohne Index selbst nicht etwa die Bedeutung der molekularen Energie und des Molekular-

[1] Siehe N. Schiller, Drudes Ann. **5.** 326. 1901. — [2] M. Planck, Wied. Ann. **32.** 485. 1887. E. Riecke, ibid. **42.** 483. 1891. J. van Laar, Arch. Néerl. (2) **5.** 484. 1900. N. Schiller, ibid. (2) **5.** 118. 1900.

Digitized by Google

volumens der einzelnen Stoffe. Fügt man der Lösung noch n' Moleküle Wasser hinzu, verdünnt sie also noch weiter, so ist die Zunahme der Energie und des Volumens einfach $U' - U = n'u$ und $V' - V = n'v$. Das heißt, die Lösung soll so verdünnt sein, daß weitere Verdünnung weder Wärmetönung noch Volumenkontraktion hervorbringt.

Die Entropie des ganzen Systems ist bestimmt durch

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \sum \frac{n_i(du_i + p\,dv_i}{T} \quad .$$

Setzt man zur Abkürzung

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} \quad , \qquad ds_1 = \frac{du_1 + p\,dv_1}{T} \ldots \quad ,$$

so schreibt sich

$$dS = \sum n_i\,ds_i \quad ,$$

wobei aber die s_i wieder nicht die Bedeutung der molekularen Entropie haben, sondern nur Abkürzungen sind. Durch Integration der Definitionsgleichungen für ds_1, ds_2 ... erhält man

$$s + N = f(T, p) \quad , \qquad s_1 + N_1 = f_1(T, p) \ldots \quad ,$$

wo die N Integrationskonstanten sind, die nicht mehr von T und p, sondern eventuell nur von den n abhängen. Es wird dann

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2) + \ldots \quad .$$

46. Die Berechnung der Zahlen N führt nun PLANCK durch einen Kunstgriff durch. Da die N unabhängig von T und p sind, so wendet er die Gleichung für S auf einen Zustand an, der durch so hohe Temperatur und so niederen Druck charakterisiert ist, daß das Wasser sowohl wie alle Salze in den Zustand der idealen Gase übergegangen sind, also ein Gasgemenge bilden, wie es p. 669 f. behandelt wurde. Die Entropie S muß dann für diese hohe Temperatur gleich der Entropie dieses Gasgemenges sein.

Da nun für hohe Temperaturen

$$U = n(\gamma T + c) + n_1(\gamma_1 T + c_1) + \ldots$$

$$V = \frac{HT}{p}(n + n_1 + \ldots)$$

ist, so ist

$$ds = \gamma\frac{dT}{T} - H\frac{dp}{p} + H\frac{dT}{T} \quad ,$$

also

$$s = (\gamma + H)\log T - H\log p + k$$

und entsprechende Ausdrücke für s_1, s_2 ... u. s. w.

Daher wird also bei sehr hoher Temperatur

$$S = n[(\gamma + H)\log T - H\log p + k + N] \quad ,$$
$$+ n_1[(\gamma_1 + H)\log T - H\log p + k_1 + N_1]$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Andererseits ist der Wert der Entropie für ein Gasgemenge oben p. 669 gefunden worden, in entsprechender Bezeichnung

$$S = n[\gamma\log T + H\log T - H\log p + k - H\log h]$$
$$+ n_1[\gamma_1\log T - H\log T - H\log p + k_1 - H\log h_1] \quad .$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Digitized by Google

Daraus ergibt sich, daß die von den Molekülzahlen abhängigen Größen $N, N_1, N_2 \ldots$ folgende Werte haben

$$N = -H \log h \quad , \qquad N_1 = -H \log h_1 \quad , \qquad N_2 = -H \log h_2 \quad ,$$

wobei

$$h = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \ldots} \quad , \qquad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \ldots} \quad ,$$

$$h_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + \ldots} \quad .$$

Es wird also nun allgemein

$$S = n(s - H \log h) + n_1(s_1 - H \log h_1) + n_2(s_2 - H \log h_2)$$

und daher wird jetzt das thermodynamische Potential, wenn man zur Abkürzung

$$u - Ts + pv = \varphi \quad , \qquad u_1 - Ts_1 + pv_1 = \varphi_1 \text{ u. s. w.}$$

setzt

$$\Phi = n(\varphi + HT \log h) + n_1(\varphi_1 + HT \log h_1) + n_2(\varphi_2 + HT \log h_2) + \ldots$$

Die Änderung von Φ bei einer Änderung der Molekülzahlen $dn, dn_1 \ldots$ ist

$$d\Phi = (\varphi + T \log h)\,dn + (\varphi_1 + HT \log h_1)\,dn_1 + \ldots$$
$$+ n\,d(\varphi + HT \log h) + n_1\,d(\varphi_1 + HT \log h_1) + \ldots$$

Da nun $d\varphi_0 = 0$, $d\varphi_1 = 0 \ldots$ sind, weil φ nicht von den n abhängt, und da

$$n\,d \log h + n_1\,d \log h_1 + \ldots = N d(h_1 + h_2 + h_3 + \ldots = 0$$

ist, so wird

$$d\Phi = (\varphi + HT \log h)\,dn + (\varphi_1 + HT \log h_1)\,dn_1 + \ldots$$

Verhalten sich die Änderungen

$$dn : dn_1 : dn_2 \ldots = \nu : \nu_1 : \nu_2 \ldots \quad ,$$

so ist die Bedingung des Gleichgewichts ($d\Phi = 0$)

$$HT \log(h^{\nu} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots) = -(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 \ldots) \quad .$$

Rechts steht eine Funktion von p und T allein, die wir, durch HT dividiert, mit $\log \psi(p, T)$ bezeichnen

$$-\frac{1}{HT}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 \ldots) = \log \psi(p, T) \quad .$$

Dann ist die Gleichgewichtsbedingung

$$h^{\nu} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots = \psi(p, T) \quad .$$

Dieselbe Gleichung gilt auch für ein solches System, wenn es aus mehreren Phasen besteht.

47. Diese Gleichung gibt die Gesetze des Gleichgewichts in verdünnten Lösungen. Sie ist eine Verallgemeinerung der Formel von GULDBERG-WAAGE.[1] Auf ihre Bestätigungen, die mehr auf chemischem Gebiet liegen, kann hier nicht eingegangen werden.[2]

Die Größe $\psi(p, T)$ wird als Affinitätskonstante bezeichnet. Sie ist also eine Konstante insofern, als sie nicht von den Molekülzahlen abhängt, aber

[1] GULDBERG-WAAGE, Journ. f. prakt. Chemie **19.** 91. 1879. — [2] W. OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie. 2. Aufl. **2.** 651 ff. 1889. W. NERNST, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1904; s. a. G. N. LEWIS, Proc. Am. Acad. **35.** 3. 1899. Übersetzt von R. LUTHER, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 364. 1900; ferner ibid. **38.** 205. 1901.

Digitized by Google

sie hängt von Temperatur und Druck ab. Die Abhängigkeit vom Druck ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial p}\log\psi(p,T) = -\frac{1}{HT}\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial p} + \nu_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial p} + \nu_2\frac{\partial\varphi_2}{\partial p} + \dots\right)$$

$$= -\frac{1}{HT}(\nu v + \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 \dots$$

Die Klammergröße gibt die Änderung des Volumens bei der Reaktion V_0. Es ist also

$$\frac{\partial}{\partial p}\log\psi(p,T) = -\frac{V_0}{HT} \quad .$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial T}\log\psi(p,T) = -\frac{1}{HT}\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial T} + \nu_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial p} + \dots\right) + \frac{1}{HT^2}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \dots)$$

$$= +\frac{1}{HT}(\nu s + \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 \dots) + \frac{1}{HT^2}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 \dots)$$

$$= \frac{1}{HT^2}[\nu(Ts + \varphi) + \nu_1(Ts_1 + \varphi_1)] \dots = \frac{\Sigma\nu_i(u_i + p v_i)}{HT^2} \quad .$$

Nun ist $\Sigma\nu_i(u_i + p v_i)$ gleich der bei der Reaktion entstehenden Änderung der inneren Energie + der dabei geleisteten Arbeit, falls Druck und Temperatur konstant bleiben. Bezeichnen wir die zu dieser Leistung nötige Wärmemenge mit Q_0, so ist

$$\frac{\partial}{\partial T}\log\psi(p,T) = \frac{Q_0}{HT^2} \quad .$$

2. Dampfspannung verdünnter Lösungen von Salzen.

48. Physikalische Anwendungen vom Interesse der obigen allgemeinen Formel lassen sich auf die Änderung des Aggregatzustandes machen, wie PLANCK[1] gezeigt hat. Es ist bekannt, daß über wässerigen Salzlösungen reiner Wasserdampf sich befindet, ebenso über Lösungen von Stoffen, wie Schwefelsäure, welche sehr viel kleinere Dampfspannungen bei gleicher Temperatur haben, als Wasser.

Besteht nun unser System aus einer sehr verdünnten Lösung, welche n Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthält, und aus darüberstehendem Wasserdampf von n' Molekülen, so haben die Konzentrationen die Werte

$$h = \frac{n}{n + n_1} \quad , \qquad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1} \quad , \qquad h' = \frac{n'}{n'} = 1 \quad .$$

Im Falle des Gleichgewichts muß also sein, da bei der Verdampfung der Lösung

$$\nu = -1 \quad , \qquad \nu_1 = 0 \quad , \qquad \nu' = +1$$

ist

$$\log\left(\frac{h'}{h}\right) = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}$$

oder

$$\log\left(1 + \frac{n_1}{n}\right) = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT} \quad .$$

---

[1] M. PLANCK, l. c., p. 495.

Digitized by Google

Da n_1/n sehr klein ist, so ist auch

$$\frac{n_1}{n} = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT} \quad .$$

Bezeichnet man nun den Druck über reinem Wasser bei der gegebenen Temperatur T mit P_0, und die Werte von φ' und φ bei T und P_0 mit φ_0' φ_0, so ist

$$\varphi' - \varphi = \varphi_0' - \varphi_0 + (P - P_0)\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} - \frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 \quad .$$

Nun ist

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 = v_0' \quad , \qquad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 = v_0$$

und für reines Wasser ist $\varphi_0' - \varphi_0 = 0$, also wird

$$\varphi' - \varphi = (P - P_0)(v' - v)_0 \quad ,$$

also

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(P_0 - P)(v' - v)_0}{HT} \quad .$$

Da v_0 das Molekularvolumen von flüssigem Wasser klein gegen v_0' (Molekularvolumen von gesättigtem Wasserdampf) ist, und da man für v_0' bei Zugrundelegung des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes schreiben kann

$$\frac{v_0'}{T} = \frac{H}{P_0} \quad , \qquad \text{so wird} \qquad \frac{n_1}{n} = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad .$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung ist gleich dem Verhältnis der Molekülzahlen von gelöstem Körper und Lösungsmittel.[1]

Der Satz sagt zunächst aus, daß die Dampfspannungserniedrigung bei gleicher numerischer Konzentration unabhängig ist von der Natur des gelösten Stoffes. Es ist bekannt, daß durch RAOULT u. a. dieser Satz experimentell bestätigt ist.[2] Er läßt sich weiter zur Ermittelung des Molekulargewichts der gelösten Substanz verwenden.

Bei einer einprozentigen Lösung eines Salzes vom unbekannten Molekulargewicht ω_1 in einem Lösungsmittel vom bekannten Molekulargewicht ω sind in 100 g des Lösungsmittels $n = 100/\omega$ Moleküle und in 1 g der gelösten Substanz $n_1 = 1/\omega_1$ Moleküle enthalten. Es ist also

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\omega}{100\,\omega_1} = \frac{P_0 - P}{P} \quad .$$

3. Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

49. In ebenderselben Weise ergibt sich, da aus einer Salzlösung nur reines Lösungsmittel ausfriert, daß beim Gefrierpunkt Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und festem Körper existiert, wenn

$$\frac{n_1}{n} = -\left(\frac{\varphi' - \varphi}{HT}\right) \quad ,$$

wobei φ' sich auf das Eis, φ sich auf die Lösung bezieht.

---

[1] S. auch die Betrachtungen von N. SCHILLER, Arch. néerl. (2) **5**. 118. 1900. — [2] Siehe W. OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie. 2. Aufl. **1**. 705. 1891.

Digitized by Google

Wenn nun die Gefriertemperatur des reinen Wassers mit T_0, die der Salzlösung mit T bezeichnet wird, so ist

$$\varphi' - \varphi = (T - T_0)\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0 \quad .$$

Da nun

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 = - S_0' \quad , \qquad \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 = - S_0$$

ist, so ist $S_0 - S_0'$ die Änderung der Entropie beim Übergang von 1 Mol. Eis in Wasser. Ist also q_0 die Schmelzwärme für 1 Mol. Eis, so ist

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0 = -(S' - S)_0 = \frac{q_0}{T_0} \quad ,$$

also ist

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(T_0 - T)\, q_0}{H\, T_0^2} \quad .$$

Drückt man q_0 und H im C.G.S.-System aus und setzt $T_0 = 273$, so wird

$$\frac{n_1}{n} = \frac{T_0 - T}{102} \quad .$$

Die Gefrierpunktserniedrigung $T_0 - T$ hängt also nur ab von dem Verhältnis der Molekülzahlen, nicht von der Natur des gelösten Körpers. Auch diese Gleichung ist von RAOULT geprüft worden und die Abweichungen von ihr haben zur Aufstellung der Theorie der Lösungsdissoziation geführt.[1]

4. Osmotischer Druck.

50. Wir betrachten eine verdünnte Lösung mit den Molekülzahlen n vom Molekulargewicht ω, und n_1 vom Molekulargewicht ω_1 und angrenzend das reine Lösungsmittel mit der Molekülzahl n'. Beide seien getrennt durch eine semipermeable Wand, welche nur dem Lösungsmittel den Durchgang gestattet, nicht aber der gelösten Substanz. Die beiden Substanzen sollen auf derselben Temperatur sein, aber der Druck kann in beiden verschieden sein und ist es in der Tat. Die einzige Reaktion, die hier in Frage kommt, ist

$$\nu = -1 \quad , \qquad \nu' = +1 \quad .$$

Die Konzentrationen sind

$$h = \frac{n}{n + n_1} \quad , \qquad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1} \quad , \qquad h' = \frac{n'}{n'} = 1 \quad .$$

Die Gleichgewichtsbedingung ist

$$\log h^{-1} = -\frac{1}{HT}(-\varphi + \varphi') \quad ,$$

also

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\varphi - \varphi'}{HT} \quad .$$

---

[1] W. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie. 2. Aufl. I. 741. Eine Ableitung obiger Gleichung s. a. bei F. LENGFELD, Journ. phys. Chemistry 5. 499. 1901.

Digitized by Google

Da die Lösung verdünnt ist, ist φ nur wenig von φ' verschieden, verschieden dadurch, daß der Druck ein anderer ist. Es ist also, wenn p der Druck in der Lösung, p_0' der in dem reinen Lösungsmittel ist

$$\varphi = \varphi' + \frac{\partial \varphi'}{\partial p}(p - p_0) \quad .$$

Da $\partial \varphi' / \partial p = v'$ = Volumen von 1 Grammolekül des Lösungsmittels ist, so ist

$$\frac{n_1}{n} = \frac{v'(p - p_0)}{HT} \quad .$$

Nun ist $n v'$ gleich dem Volumen des Lösungsmittels in der Lösung, welches, da die Lösung sehr verdünnt ist, gleich dem Volumen V der Lösung gesetzt werden kann und es ist also

$$n_1 = \frac{V(p - p_0)}{HT} \quad .$$

Setzen wir $p - p_0 = \pi$, so ist das die Druckdifferenz zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel, die man als osmotischen Druck bezeichnet, und es ist

$$\pi = n_1 \frac{HT}{V} \quad .$$

Für den osmotischen Druck gilt also das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche und das AVOGADROsche Gesetz.[1]

5. Verdampfung von Lösungen flüchtiger Stoffe.

51. Bisher war vorausgesetzt, daß der gelöste Körper für sich selbst bei den in Rede stehenden Temperaturen keine merkliche Dampfspannung besitzt. Daher war der Dampf über der Lösung reiner Wasserdampf. Ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt, so ist der Dampf in ähnlicher Weise gemischt wie die Lösung selbst. Das ist also z. B. der Fall bei der Lösung von Alkoholen oder Fettsäuren in Wasser. Vorausgesetzt wird aber immer noch eine sehr verdünnte Lösung.

Sind in der Flüssigkeit n Moleküle Lösungsmittel und n_1 Moleküle gelöste Substanz vorhanden, in dem Dampf dagegen n' Moleküle des Lösungsmittels und n_1' Moleküle der gelösten Substanz, so sind die numerischen Konzentrationen

$$h = \frac{n}{n + n_1} \quad , \quad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1} \quad , \quad h' = \frac{n'}{n' + n_1'} \quad , \quad h_1' = \frac{n_1'}{n' + n_1'} \quad .$$

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung ist dann

$$h^{\nu} h_1^{\nu_1} h'^{\nu'} h_1'^{\nu_1'} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\nu \varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu' \varphi' + \nu_1' \varphi_1')} \quad .$$

Es kann hier sowohl aus dem Lösungsmittel, wie aus der gelösten Substanz ein Teil in Dampf übergehen.

Im ersten Falle ist

$$\nu = -1 \quad , \quad \nu_1 = 0 \quad , \quad \nu' = +1 \quad , \quad \nu_1' = 0 \quad .$$

Im zweiten Falle ist

$$\nu = 0 \quad , \quad \nu_1 = -1 \quad , \quad \nu' = 0 \quad , \quad \nu_1' = +1 \quad .$$

[1] M. PLANCK, Ztschr. f. phys. Chemie 6. 187. 1890; siehe auch A. NOYES, ibid. 35. 707. 1900.

Digitized by Google

Also sind im Gleichgewicht die beiden Bedingungen erfüllt

$$\frac{h'}{h} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\varphi' - \varphi)} \quad ,$$

$$\frac{h_1'}{h_1} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\varphi_1' - \varphi_1)} \quad ,$$

Da

$$\frac{h'}{h} = \frac{1 + \frac{n_1}{n}}{1 + \frac{n_1'}{n'}}$$

ist und der Voraussetzung nach n_1/n und n_1'/n sehr klein sind, so schreiben sich die beiden Gleichungen, wenn man zu den Logarithmen übergeht[1]

$$\frac{n_1'}{n'} - \frac{n_1}{n} = \frac{\varphi' - \varphi}{HT} \quad , \qquad \log\left(\frac{h_1'}{h_1}\right) = \frac{1}{HT}(\varphi_1 - \varphi_1') \quad .$$

6. Wärmetönung bei der Auflösung von Salzen.

52. Das erste Beispiel der Berechnung eines thermochemischen Prozesses aus der mechanischen Wärmetheorie gab Kirchhoff[2], indem er die Wärmemenge berechnete, welche bei der Auflösung eines Salzes in Wasser frei wird oder zugeführt werden muß.

Zu diesem Zweck dachte er sich folgenden Kreisprozeß ausgeführt, der vollständig bei einer und derselben Temperatur T verlaufen soll (isotherme Destillation).

Zu Anfang mögen w Gramm Wasser und s Gramm Salz getrennt vorhanden sein.

Der erste Schritt besteht nun darin, daß man das Salz in das Wasser schüttet. Es entsteht eine gewisse positive oder negative Wärmemenge Q, welche die Temperatur der Lösung erhöhen oder erniedrigen würde, wenn man sie nicht ableitet. Es soll diese Ableitung in ein Reservoir von der Temperatur T vorgenommen werden (eventuell Zuführung der Wärme aus dem Reservoir). Man hat nun die Salzlösung bei der Temperatur T. Diese hat bei dieser Temperatur eine gewisse Spannung des gesättigten Wasserdampfes μ, welche kleiner ist, als die Spannung P über reinem Wasser.

Der zweite Schritt besteht darin, daß man bei derselben Temperatur T durch Vergrößerung des Dampfraumes das gesamte Wasser in gesättigten Wasserdampf überführt. Dabei leistet der Dampf nach außen eine gewisse Arbeit A_1 und es wird ihm eine gewisse Wärmemenge q_1 zugeführt.

Der dritte Schritt besteht darin, daß man durch weitere Ausdehnung des Volumens den Wasserdampf ungesättigt macht und ihn schließlich so weit verdünnt, daß er ein ideales Gas ist. Dabei leistet das Gas eine zweite Arbeit A_2 und erfordert die Zufuhr einer Wärmemenge q_2. Nun schiebt man (ohne Arbeit) eine Scheidewand zwischen das Salz und das ideale Gas.

Der vierte Schritt besteht darin, daß man den idealen Wasserdampf komprimiert, bis das erste Tröpfchen Wasser sich kondensiert, d. h. bis der Wasser-

[1] Über die Vergleichung dieser Formeln mit der Erfahrung siehe M. Planck, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 405. 1888. A. Winkelmann, Wied. Ann. 39. 1. 1890. M. Margules, Wien. Ber. 104. 1243. 1895. Ferner M. Cantor, Wied. Ann. 67. 683. 1899. — [2] G. Kirchhoff, Ges. Abh., p. 454.

Digitized by Google

dampf den Druck P bekommt. Dabei muß an dem Gase Arbeit B_2 geleistet werden und es gibt eine Wärmemenge r_2 ab.

Der fünfte Schritt besteht darin, daß man durch weitere Verkleinerung des Volumens den Wasserdampf ganz kondensiert. Dabei wird eine Arbeit B_1 verbraucht und eine Wärmemenge r_1 abgegeben.

Zum Schluß ist also Wasser und Salz getrennt, der Kreisprozeß ist geschlossen.

Der erste Hauptsatz liefert nun die Gleichung, da Q die entzogene Wärmemenge bedeutet

$$-Q + q_1 + q_2 - r_1 - r_2 = A_1 + A_2 - B_2 - B_1 \quad .$$

Wir wollen annehmen, daß wir 1 g Salz haben und so viel Wasser, w Gramm, daß wir gerade eine gesättigte Salzlösung erhalten. Wir bekommen dann die Wärmetönung bei der Bildung einer gesättigten Salzlösung. Nun ist

$$A_1 = \int p\,dv = \mu \int dv \quad .$$

Bezeichnet x die in einem Moment der Verdampfung vorhandene Dampfmenge, s' das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes beim Druck μ und σ' das der Salzlösung, so ist

$$v = (w + 1 - x)\sigma' + x s' = x(s - \sigma') + (w + 1)\sigma' \quad ,$$

$$dv = dx(s' - \sigma')$$

und das Integral geht von $x = 0$ bis $x = w$, also

$$A_1 = \mu\, w(s' - \sigma') \quad .$$

Die Wärmemenge q_1 zur Verdampfung von w Kilo Wasser auf umkehrbarem Wege ist

$$q_1 = w\varrho' = w\,T(s' - \sigma')\frac{d\mu}{dT} \quad ,$$

wobei ϱ' die Verdampfungswärme beim Druck μ' bedeutet.

Ferner nehmen wir zur Berechnung von A_2 an, daß der Dampf bis zu einem großen Volumen v ausgedehnt wird, und daß derselbe, da er überhitzt ist, dabei sich wie ein ideales Gas verhält. Bei der isothermen Ausdehnung eines idealen Gases ist aber die geleistete Arbeit gleich der zugeführten Wärme, da das Gas bei konstanter Temperatur seine innere Energie nicht ändert. Also ist

$$q_2 = A_2 \qquad \text{und} \qquad r_2 = B_2$$

und unsere Gleichung geht über in

$$-Q + q_1 - r_1 = A_1 - B_1 \quad .$$

In der Tat ist, wenn der Druck des idealen Gases mit f bezeichnet wird,

$$f = \frac{wRT}{v} \quad ,$$

also

$$A_2 = wRT\int_{s'}^{v}\frac{dv}{v} = wRT\log\frac{v}{s'} \quad .$$

Genau ebensogroß ist aber die Wärmemenge q_2, da das Gas als ideales vorausgesetzt wird.

Die Arbeit B_2 ist entsprechend, wenn s das spezifische Volumen des Wasserdampfgases beim Drucke P bedeutet

Digitized by Google

$$B_2 = wRT\int_s^v \frac{dv}{v} = wRT\log\frac{v}{s'} \quad .$$

Genau ebensogroß ist die Wärmemenge r_2.

Die Arbeit B_1 endlich ist

$$B_1 = P\int dv = Pw(s-\sigma)\int_0^1 dx = P(s-\sigma)w \quad .$$

Die Wärmemenge r_1 ist

$$r_1 = w\varrho = wT(s-\sigma)\frac{dP}{dT} \quad .$$

Also erhalten wir

$$Q = P(s-\sigma)w - \mu(s'-\sigma')w + wT(s'-\sigma')\frac{d\mu}{dT} - wT(s-\sigma)\frac{dP}{dT} \quad .$$

In dieser Gleichung kann man zunächst $\sigma' = \sigma$ setzen, d. h. das spezifische Volumen der Salzlösung σ' gleich dem des reinen Wassers setzen, wobei man also die Volumenänderung bei der Auflösung vernachlässigt, und kann ferner σ gegen s vernachlässigen. Dann wird

$$Q = (Ps - \mu s')w + wT\left(s'\frac{d\mu}{dT} - s\frac{dP}{dT}\right) \quad .$$

Soweit ist die Gleichung noch streng. Nimmt man nun an, was von der Wahrheit bei niedrigen Temperaturen nicht sehr abweicht, daß der Wasserdampf, auch der gesättigte, dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz folgt, so ist

$$Ps = \mu s' = RT$$

und

$$s = \frac{RT}{P} \quad , \qquad s' = \frac{RT}{\mu} \quad ,$$

also

$$Q = wRT^2\left(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT} - \frac{1}{P}\frac{dP}{dT}\right) = wRT^2\frac{d}{dT}\left(\log\frac{\mu}{P}\right) \quad .$$

Dies ist die KIRCHHOFFsche Gleichung. Man sieht, daß sie einfach darauf hinauskommt, daß Q gleich der Differenz der Verdampfungswärmen beim Druck μ und beim Druck P gesetzt wird. Genauer kommt noch die Arbeit $(Ps - \mu s')w$ hinzu, die der Arbeit entspricht, welche durch die Kompression des Gases von s nach s' geleistet wird, wenn das Gas nicht dem MARIOTTEschen Gesetz entspricht.

Diese Gleichung entspricht der Erfahrung nicht besonders.[1] Der Grund liegt nach NERNST in der ungenauen Bestimmung der Abhängigkeit des μ von der Temperatur.

Dieselbe Betrachtung läßt sich auch auf diejenige Wärmemenge anwenden, welche bei der Verdünnung einer Salzlösung frei wird, die sogen. Verdünnungswärme. Die entsprechende Gleichung zeigt sich in der Erfahrung besser bestätigt.[2]

---

[1] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **103**. 177. 1858; **104**. 612. 1858. A. WÜLLNER, ibid. **104**. 478. 1858. L. ARONS, WIED. Ann. **25**. 408. 1885. P. DUHEM, Ztschr. f. phys. Chem. **2**. 568. 1888. — [2] Eine Prüfung der Formel für die Verdünnungswärme ohne direkte Anwendung der ungenau bestimmten Dampfspannungen, vielmehr durch Zuhilfenahme von Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen gibt F. JÜTTNER, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 76. 1901. Die Formel ließ sich dadurch qualitativ und zum Teil auch quantitativ gut bestätigen.

Digitized by Google

VII. Weitere Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.

53. Mit den in den vorstehenden Abschnitten besprochenen Erscheinungen ist die Anwendungsfähigkeit der thermodynamischen Grundsätze noch lange nicht erschöpft. Außer auf eine Reihe minder wichtiger oder minder geklärter Phänomene sind die beiden Hauptsätze insbesondere auf elektrische, chemische und technische Probleme angewendet worden. Es kann auf diese, die zum Teil in anderen Abschnitten dieses Handbuches behandelt sind, nur hingewiesen werden.

1. Thermoelektrizität,

s. Handbuch **4.** 730 ff.

2. Arbeits- und Wärmeerscheinungen in der Kette,

s. Handbuch **4.** 794 ff.

3. Wärmestrahlung,

s. Handbuch **3.** 362 ff.

4. Theorie der Dampfmaschinen, der Kältemaschinen, der Gasmotoren und Dampfturbinen.

Für die Theorie der ersten beiden Maschinen erschien das vorzügliche Werk von G. ZEUNER, Technische Thermodynamik 2. Aufl. Leipzig 1904. — H. LORENZ, Technische Wärmelehre. München 1904. — H. LORENZ, Neuere Kühlmaschinen. 3. Aufl. 1901. — C. v. LINDE, Kälteerzeugung in LUEGERs Lexikon der gesamten Technik. 1895—99. Über die Mehrstoffdampfmaschinen s. K. SCHREBER, Phys. Ztschr. **4.** 117. 1902; Die Mehrstoffdampfmaschine. Leipzig, Teubner, 1903. — Über die Theorie der Gasmotoren s. R. SCHÖTTLER, Die Gasmaschine. 4. Aufl. Braunschweig 1902. — Über Dampfturbinen s. A. STODOLA, Die Dampfturbinen. Berlin, Springer. 3. Aufl. 1905. — R. PROELL, Dampfturbinen in LUEGERs Lexikon 1905. — Über die gesamte technische Thermodynamik s. M. SCHRÖTER und L. PRANDTL, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaft **5.** 1. 1905.

5. Physikalisch-chemische Erscheinungen.

W. NERNST, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1905. — W. OSTWALD, Allgemeine Chemie. 2. Aufl. — J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1901. — P. DUHEM, Thermodynamique et Chimie. Paris 1902.

6. Meteorologische Erscheinungen.

W. SIEMENS, WIED. Ann. **28.** 263. 1886. — W. v. BEZOLD, Berl. Akadber. 1888. p. 485. 1183.

7. Kapillarität.

Die Kapillaritätserscheinungen auf Grund der beiden Hauptsätze sind behandelt von J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien. p. 258. — J. D. VAN DER WAALS, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 657. 1894. — P. DUHEM, C. R. **102.** 1548. 1886. Einzelne Probleme s. R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **27.** 508. 1886. — E. WARBURG, ibid. **28.** 394. 1886. — J. STEFAN, ibid. **29.** 655. 1886. — V. v. LANG, Wien. Ber. **99.** IIa. 809. 1891. — G. BAKKER, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 68. 1902.

8. Hygroskopische Erscheinungen.

P. DUHEM, Journ. de Phys. (2) **5.** 103. 1881.

9. Katalytische Erscheinungen.

TOMMASI, Rend. Lomb. (2) 11. fasc. 3. 1878.

10. Thermodynamik des Turmalins und der Muskelkontraktion.

E. RIECKE, WIED. Ann. **49.** 430. 1890; Broca, Soc. Franç. de Phys. Nr. 143. p. 3. M. A. CHAUVEAU, C. R. **124.** 596. 1897.

11. Thermodynamik der Quellung.

E. RIECKE, WIED. Ann. **53.** 564. 1894. — H. RODEWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 193. 1897.

Digitized by Google

12. Elastische Körper.

Lord KELVIN, Quart. Math. Journ. **1.** 57. 1857. — M. PLANCK, München, Ackermann, 1881. — G. H. BRYAN, Enzykl. d. math. Wissensch. **5.** (1) 117. 190

13. Permanente Deformationen.

BRILLOUIN, Journ. de Phys. (2) **7.** 148. 1888; C. R. **106.** 416. **482.** 537. 58 1888. — P. DUHEM, Permanente Deformationen und Hysteresis. Abhandl. I—V Fortschritte d. Physik **52.** (2) 191. 1896; **54.** (2) 197. 1898. Abhandl. VI u. VI Ztschr. f. phys. Chemie **34.** 312. 683. 1900. VIII; **37.** 91. 1901. IX; **43.** 69 1903. — K. v. WESENDONCK, DRUDES Ann. **9.** 1133. 1902; **10.** 456. 190 — JOUGUET, C. R. **134.** 1418; **135.** 778. 1902.

14. Thermomagnetische und galvanomagnetische Wirkungen.

W. VOIGT, Götting. Nachr. 1899. p. 302.

15. Der Mensch als kalorische Maschine; tierische Thermostaten.

R. SCHREBER, Phys. Ztschr. **3.** 107. 1901; **3.** 261. 1902. — N. ZUNTZ, ibid. 3 184. 1902. — Lord KELVIN, Phil. Mag. (6) **5.** 198. 1903. — CHAUVEAU, C. R. **138.** 792. 847. 1903. — LAVERAN, ibid. **138.** 852. 1903.

Digitized by Google

Die kinetische Theorie der Gase.

Von G. JÄGER.

Einleitung.

Stellt man sich die Wärme als eine Art der Bewegung der kleinsten Körperteilchen vor, so hat man sich unter der Wärmemenge, die in einem Körper enthalten ist, einen entsprechenden Betrag von Energie zu denken, welchen die kleinsten Teilchen des Körpers besitzen. Diese Energiemenge ist durch die Bewegungsform und die gegenseitige Lage der kleinsten Teilchen bedingt. Zwar liegen bereits für die verschiedenen Aggregatzustände entsprechende Anschauungen über diese Bewegungsform vor, aber einer erweiterten und vertieften Bearbeitung hat sich vorläufig nur der gasförmige, zum Teil der flüssige Zustand zu erfreuen.

Diese Art, die Gase zu betrachten, nennt man, entsprechend den einleitenden Ausführungen, die „mechanische“ oder „dynamische“, gewöhnlich aber die „kinetische“ Theorie der Gase.

Als bedeutendsten Begründer derselben können wir mit Recht R. CLAUSIUS ansehen, welcher in seiner Abhandlung „Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“[1], die wichtigsten Erscheinungen, die wir am gasförmigen Zustand wahrnehmen, erklärt und zum Teil schon mathematisch behandelt.

Kurz zuvor, im Jahre 1856, veröffentlichte A. KRÖNIG die „Grundzüge einer Theorie der Gase“.[2] Auch in dieser Schrift sind die wichtigsten Eigenschaften der Gase genügend erklärt.

Beide Forscher entwickelten ihre im wesentlichen übereinstimmenden Theorien ohne Kenntnis der vorhergegangenen einschlägigen Arbeiten, die mit Unrecht vollständig in Vergessenheit geraten waren. Es sei, weil von besonders hervorragender Bedeutung, hier DANIEL BERNOULLIS Werk „Hydrodynamica“ erwähnt, welches im Jahre 1738 erschien. In demselben ist in klarster Form die kinetische Anschauungsweise des Gaszustandes entwickelt.[3]

Neben HERAPATH (1821)[4] und JOULE (1851)[5] wurde noch eine ganze Reihe von Schriftstellern ausfindig gemacht, bei welchen sich Anfänge der Theorie nachweisen lassen.[6] Die Namen jener Forscher, welche sich mit dem weiteren Ausbau

---

[1] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **100**. 353. 1857. — [2] Zuerst als besondere Schrift bei A. W. HAGEN erschienen, dann in POGG. Ann. **99**. 315. — [3] D. BERNOUILLI, POGG. Ann. **107**. 490—494. 1859. — [4] HERAPATH, Annals of philosophy New series Vol. 1. p. 273. 340. 401. 1821. — [5] J. P. JOULE, Mem. of the Manchester lit. and phil. society. 2. series, vol. 9. p. 107; später im Phil. Mag. **4**. ser. vol. 14. p. 211. 1857. — [6] R. CLAUSIUS, Gasth. p. 2—3. O. E. MEYER, ibid. p. 10—11.

Digitized by Google

der Theorie beschäftigt haben, werden wir bei den entsprechenden Artikeln kennen lernen.

Anm. Im folgenden ist unter „CLAUSIUS, Gasth." „die kinetische Theorie der Gase von R. CLAUSIUS, 2. Aufl., Braunschweig 1889—1891" unter „O. E. MEYER, Gasth." „die kinetische Theorie der Gase von O. E. MEYER, 2. Aufl.. Breslau 1899" und unter „BOLTZMANN, Gasth." die „Vorlesungen über Gastheorie von L. BOLTZMANN, I. Teil Leipzig 1896, II. Teil Leipzig 1898" zu verstehen.

MAXWELLS Gesetz.

Die kleinsten Teilchen, aus welchen man sich einen Körper zusammengesetzt denkt, die sogen. Molekeln, sind im gasförmigen Zustand vollständig voneinander getrennt und bewegen sich geradlinig vorwärts. Die Bewegungsrichtungen sind für ein ruhendes Gas über die Gesamtheit der Gasmolekeln im Raume gleichmäßig verteilt, so daß sich also nach jeder Richtung des Raumes gleich viel Molekeln bewegen. Da man den Molekeln eine gewisse Ausdehnung zuschreiben muß, so sind natürlich Zusammenstöße derselben nicht ausgeschlossen; damit aber der Zustand des Gases unverändert bleibt, ist erforderlich, daß die Molekeln infolge der Zusammenstöße weder in ihrer Durchschnittsgeschwindigkeit, noch in ihrer Durchschnittsbewegungsrichtung eine Änderung erfahren. Um diesen Bedingungen Genüge zu tun, ist es am bequemsten, die Molekeln als vollkommen elastische Kugeln von gleicher Größe und gleicher Masse anzusehen. Für deren Zusammenstoß gilt dann das Gesetz von der Erhaltung der gemeinsamen Bewegungsgröße als auch der kinetischen Energie, und entsprechend dem Zustand vor dem Stoß ist auch nachher die Bewegung der Molekeln nach jeder Richtung des Raumes gleich wahrscheinlich.

Es genügt in den meisten Fällen, und es vereinfacht die mathematische Behandlung bedeutend — tatsächlich wurde es anfänglich von Seite der Forscher auch stets so gepflogen — wenn man allen Molekeln eine bestimmte Geschwindigkeit zuschreibt. Diese ist aber nur ein Mittelwert aus allen möglichen Geschwindigkeiten, welche nach einem bestimmten Gesetz über die Molekeln verteilt sein müssen, so daß für jeden Zeitpunkt immer einer gewissen Anzahl von Molekeln auch eine gewisse Geschwindigkeit zukommt. Nach Verlauf einer entsprechend langen Zeit wird eine Molekel alle möglichen Geschwindigkeiten besessen haben, da sie dann eine sehr große Zahl von Zusammenstößen mit anderen Molekeln erfahren hat. Ersichtlichermaßen verhält sich die Zeit, während welcher eine Molekel eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt, zu der in Betracht gezogenen Gesamtzeit wie die Zahl der Molekeln, welche in einem gegebenen Augenblick diese Geschwindigkeit besitzen, zur Gesamtzahl der vorhandenen Molekeln.

Das Gesetz der Verteilung der Geschwindigkeiten wurde für den Fall eines aus gleichartigen, einatomigen Molekeln bestehenden Gases, die sich bei einem Zusammenstoße wie vollkommen elastische Kugeln verhalten, zuerst von J. C. MAXWELL aufgestellt und ungefähr in folgender Weise entwickelt.[1]

Die Komponenten der Geschwindigkeit c einer Molekel, auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem bezogen, seien u, v, w, also

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad . \tag{1}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Komponente nach der x-Achse zwischen u und $u + du$ liege, sei durch eine bestimmte Funktion $f(u)$ gegeben. In gleicher Weise sind dann für die y- und z-Achse die Wahrscheinlichkeiten, daß die Komponenten zwischen v und $v + dv$ bezüglich w und $w + dw$ liegen, $f(v)$ und $f(w)$. Die Wahrscheinlichkeit, daß alle drei Komponenten gleichzeitig vorhanden sind,

[1] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **19**. 22. 1860.

Digitized by Google

ist mithin $f(u) \cdot f(v) \cdot f(w)$. Da es aber willkürlich ist, in welcher Weise wir unser Koordinatensystem legen, so muß

$$f(u) f(v) f(w) = \varphi(u^2 + v^2 + w^2) \tag{2}$$

sein, wobei φ eine bestimmte Funktion von c^2 ist. Für ein bestimmtes c muß natürlich das Produkt $f(u) f(v) f(w)$ konstant und daher dessen Differential

$$f'(u) f(v) f(w)\, du + f(u) f'(v) f(w)\, dv + f(u) f(v) f'(w)\, dw = 0$$

sein, welche Gleichung, durch $f(u) f(v) f(w)$ dividiert, in die Form

$$\frac{f'(u)}{f(u)} du + \frac{f'(v)}{f(v)} dv + \frac{f'(w)}{f(w)} dw = 0$$

übergeht. Ferner erhalten wir durch Differentiation der Gleichung (1)

$$u\, du + v\, dv + w\, dw = 0 \quad ,$$

mithin auch

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right] du + \left[\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v\right] dv + \left[\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right] dw = 0 \quad ,$$

unter λ einen konstanten Faktor verstanden. Wegen der Willkür unserer obigen Annahmen kann diese Gleichung nur bestehen, wenn

$$\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u = 0 \quad , \qquad \frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v = 0 \quad , \qquad \frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w = 0$$

ist. Die leicht durchzuführende Integration dieser Gleichungen ergibt nun

$$l f(u) = -\frac{\lambda}{2} u^2 + l A \quad ,$$

unter A eine Konstante verstanden, und weiter

$$f(u) = A e^{-\frac{\lambda}{2} u^2} \quad .$$

In gleicher Weise ist

$$f(v) = A e^{-\frac{\lambda}{2} v^2} \quad , \qquad f(w) = A e^{-\frac{\lambda}{2} w^2} \quad .$$

A ist natürlich eine unendlich kleine Größe, da ja die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Falles bei unendlich viel möglichen Fällen unendlich klein sein muß. Wir können daher $A = B\, du$ setzen. Schreiben wir ferner

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\alpha^2} \quad ,$$

so wird

$$f(u) = B e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad .$$

Da nun immer die Summe der Wahrscheinlichkeit der günstigen und der Wahrscheinlichkeit der ungünstigen Fälle gleich Eins ist, so muß auch

$$B \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du = 1$$

sein, da ja die Geschwindigkeitskomponente von u alle möglichen Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen kann, und unser Integral dann einfach die Summe aller Wahrscheinlichkeiten darstellt. Selbstverständlich ist auch

Digitized by Google

$$B\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\,dv = 1 \quad .$$

Daraus folgt aber auch durch Multiplikation beider Gleichungen

$$B^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2+v^2}{\alpha^2}}\,du\,dv = 1 \quad .$$

Setzen wir nun

$$\frac{u}{\alpha} = x \quad , \qquad \frac{v}{\alpha} = y \quad ,$$

so wird unsere Gleichung

$$B^2\alpha^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy = 1 \quad .$$

Betrachten wir x und y als Koordinaten eines ebenen, rechtwinkligen Koordinatensystems, so können wir sie in Polarkoordinaten verwandeln, indem wir

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad , \qquad dx\,dy = r\,dr\,d\varphi$$

setzen. Dadurch verwandelt sich unser Integral in

$$B^2\alpha^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy = B^2\alpha^2\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} e^{-r^2}\,r\,dr\,d\varphi \quad ,$$

wobei sich die Grenzen 0 und ∞ auf den Radiusvektor r, 0 und 2π auf φ beziehen. Zuerst nach φ und dann nach r integriert, ergibt dies

$$2\pi B^2\alpha^2\int_0^{\infty} e^{-r^2}\,r\,dr = -\left[\pi B^2\alpha^2 e^{-r^2}\right]_0^{\infty} = \pi B^2\alpha^2 = 1 \quad ,$$

mithin

$$B = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

und

$$f(u) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,du \ , \quad f(v) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\,dv \ , \quad f(w) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}}\,dw \ .$$

Für die Wahrscheinlichkeit, daß alle drei Komponenten u, v, w gleichzeitig auftreten, erhalten wir demnach

$$f(u)\,f(v)\,f(w) = \frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3}e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}}\,du\,dv\,dw \quad .$$

Da es in der Regel nicht so sehr von Interesse ist, die Wahrscheinlichkeit gewisser Komponenten, als vielmehr die Wahrscheinlichkeit einer gewissen absoluten Geschwindigkeit zu kennen, so wollen wir wiederum u, v, w als die Raumkoordinaten der absoluten Geschwindigkeit c ansehen, so daß also

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

und

$$du\,dv\,dw = c^2\,dc\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$

wird, wenn ϑ der Winkel ist, welchen c mit der z-Achse, und φ jener, welchen die Projektion von c in der $(x\,y)$-Ebene mit der x-Achse einschließt. Daraus

Digitized by Google

folgt dann für die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit c von ganz bestimmter Richtung

$$\frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2\, dc \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \quad .$$

Sehen wir jedoch von der Richtung der Geschwindigkeit c ab, so erhalten wir die Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens, wenn wir nach ϑ von 0 bis π, nach φ von 0 bis 2π, das heißt über den ganzen Raum integrieren. Auf diese Weise ergibt sich schließlich

$$\frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \quad .$$

Dieser Ausdruck ist mithin die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt; oder wenn wir eine sehr große Zahl N von Molekeln in Betracht ziehen, so ist die Zahl jener, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen,

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \quad . \tag{3}$$

Fragen wir nach der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, so brauchen wir bloß jenen Wert von c suchen, für welchen unser Ausdruck (3) ein Maximum wird. Bilden wir daher den Differentialquotienten dieses Ausdrucks nach c und setzen ihn gleich Null, so ergibt sich

$$c = \alpha \quad .$$

α bedeutet also nichts anderes als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, welche unter den N Gasmolekeln vorkommt.

Für die Wahrscheinlichkeit anderer Geschwindigkeiten finden wir, daß mit wachsendem c dieselbe sehr rasch abnimmt, so daß für $c = 3\alpha$ sie schon so klein wird, daß sie gar nicht mehr in Betracht kommt. Dasselbe findet sich bei Geschwindigkeiten, welche kleiner als α sind. Dafür, daß eine Molekel eine unendlich kleine Geschwindigkeit hat, d. h. daß sie ruht, erhalten wir die Wahrscheinlichkeit Null, ebenso für unendlich große Geschwindigkeiten. Es zeigt sich also, daß weitaus die meisten Molekeln Geschwindigkeiten besitzen, welche wenig von der wahrscheinlichsten abweichen, so daß man in den meisten Fällen, wie wir später öfter zu bemerken Gelegenheit haben werden, keinen erheblichen Fehler begeht, wenn man allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit erteilt.

Der wahrscheinlichste Wert ist natürlich nicht mit dem Mittelwert der Geschwindigkeit zu verwechseln. Diesen erhalten wir, wenn wir alle möglichen Werte der Geschwindigkeit addieren und durch die Zahl derselben dividieren. Zu dem Zwecke brauchen wir also bloß den Ausdruck (3) mit c zu multiplizieren, zwischen den Grenzen $c = 0$ und $c = \infty$ zu integrieren und durch N zu dividieren. Also

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int_0^\infty c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}}\left[-\frac{x^2 e^{-x^2}}{2} + \int x e^{-x^2} dx\right]_0^\infty = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad ,$$

wenn wir $c/\alpha = x$ setzen. Es ist mithin die mittlere Geschwindigkeit größer als die wahrscheinlichste.

Digitized by Google

Bilden wir noch den Mittelwert von c^2. Derselbe wird sein

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,dc = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^4 e^{-x^2}\,dx = \frac{6\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}\,dx = \frac{3\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-x^2}dx = \frac{3\alpha^2}{2},$$

indem

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

ist, was sich leicht nachweisen läßt, wenn man nach dem Obigem überlegt, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx\right]^2 = \left[2\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx\right]^2 = \pi$$

ist. Der Mittelwert von c^2 ist also größer, als das Quadrat des Mittelwertes von c, da ja $3/2 > 4/\pi$ ist. Wir haben also zu beachten, daß der Größe nach zuerst der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrats, dann das Quadrat des Mittelwertes der Geschwindigkeit und hierauf erst das der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit kommt.

Was wir hier für ein einfaches Gas mit einatomigen Molekeln abgeleitet haben, gilt auch für Gase mit mehratomigen Molekeln, sowie für Gasgemische. Für letztere wollen wir noch auf einen ebenfalls schon von MAXWELL[1] herrührenden wichtigen Satz hinweisen. Haben wir zwei verschiedene Gase gemischt, so bewirken die gegenseitigen Zusammenstöße der Molekeln, daß jede Molekel im Mittel dieselbe kinetische Energie besitzt. Beim Zusammenstoß zweier vollkommen elastischer Kugeln von verschiedener Masse werden nur jene Geschwindigkeitskomponenten geändert, welche in der Richtung des Stoßes liegen.[2] Seien dieselben vor dem Zusammenstoß für die Massen m und M bezüglich p und P, nach demselben p' und P', so gilt nach den Sätzen von der Erhaltung des Schwerpunktes und der kinetischen Energie

$$mp + MP = mp' + MP' \quad , \quad \frac{mp^2}{2} + \frac{MP^2}{2} = \frac{mp'^2}{2} + \frac{MP'^2}{2} \quad .$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir

$$\frac{MP'^2}{2} - \frac{mp'^2}{2} = \left[\frac{8Mm}{(M+m)^2} - 1\right]\left(\frac{mp^2}{2} - \frac{MP^2}{2}\right) + \frac{4Mm(M-m)Pp}{(M+m)^2} \quad .^{3}$$

Da nun P und p ebenso gut positiv als negativ sein kann, so folgt daraus, daß das letzte Glied im Mittel gleich Null ist. Wir erhalten daher

$$\frac{MP'^2}{2} - \frac{mp'^2}{2} = \left[\frac{8Mm}{(M+m)^2} - 1\right]\left(\frac{mp^2}{2} - \frac{MP^2}{2}\right) \quad .$$

Da wir $M > m$ setzen, so ist

$$\frac{8Mm}{(M+m)^2} - 1 < 1 \quad .$$

Führen wir das nämlich weiter aus, so

$$\frac{4Mm}{(M+m)^2} < 1 \quad , \qquad 4Mm < M^2 + 2Mm + m^2 \quad , \qquad 2Mm < M^2 + m^2 \quad .$$

---

[1] J. C. MAXWELL, l. c. p. 25. — [2] Siehe 1. 293. — [3] Siehe auch V. v. LANG, Theor. Phys. 2. Aufl. p. 691.

Digitized by Google

Setzen wir schließlich

$$M = m + \mu \quad ,$$

so erhalten wir

$$0 < \mu \quad ,$$

was zu beweisen war. Daraus folgt der wichtige Schluß, daß infolge der Zusammenstöße der Unterschied der kinetischen Energien der Molekeln immer kleiner wird, daß also in einem Gasgemenge die Molekeln der verschiedenen Gase im Mittel dieselbe kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung haben, ein Satz, der schon von CLAUSIUS ausgesprochen wurde.[1]

Das, was wir über den Verteilungszustand der Molekulargeschwindigkeiten gesagt haben, möge genügen. Nächst MAXWELL befaßte sich mit der Weiterbearbeitung dieses Gegenstandes, der eine ziemlich umfangreiche Literatur aufweist, besonders L. BOLTZMANN, welcher die Frage zuerst in allgemeinster Form angriff und sowohl innere als äußere Kräfte, welche auf die Molekeln wirken, in Betracht zog.

Anm. Zur Orientierung über die Literatur dieses Gegenstandes mögen folgende Angaben dienen: J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **19.** 19; (4) **35.** 129. 185; Cambridge Phil. Trans. **13.** part 3. p. 547. — L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **58.** 517; **63.** 397; **66.** 275; **72.** 427; **74.** 503; **77.** 373; **78.** 7; **84.** 136; **95.** 153; **96.** 891; Phil. Mag. (5) **23.** 305; (5) **35.** 153; WIED. Ann. **8.** 653; **11.** 529; Münchn. Ber. **24.** 207. — J. LOSCHMIDT, Wien Ber. **75.** 287; **77.** 209. — O. E. MEYER, Gasth. **31.** 259; WIED. Ann. **7.** 317; **10.** 296. — P. G. TAIT, Phil. Mag. (5) **21.** 343. 433; **25.** 38. 172; Proc. Roy. Soc. Edinb. **13.** 21; **15.** 140. — S. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) **21.** 481; **25.** 129; **30.** 298; **37.** 143; Proc. Roy. Soc. **57.** 302; **28.** 331; **29.** 225. — N. PIROGOW, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. (4) **18.** 93; **21.** 44; (5) **21.** 76; (8) **17.** 281; **18.** 295; EXNERS Rep. Phys. **27.** 515. — L. NATANSON, WIED. Ann. **33.** 683; **34.** 970. — H. A. LORENTZ, Wien. Ber. **95.** 115. — W. BURNSIDE, Trans. Roy. Soc. Edinb. **15.** 106—108; (2) **33.** 501. — Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **32.** 424; **33.** 356. — H. W. WATSON, A Treatise on the kinetic theory of Gases. Oxford, Carendon Press 1876; Nature **45.** 512; **46.** 29. 76. — S. H. BURBURY, Nature **46.** 100. — E. P. CULVERWELL, ibid. **46.** 76. — F. RICHARZ, WIED. Ann. **48.** 467. — Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) **33.** 466. — A. H. LEAHY, Proc. Cambr. **7.** 322. — C. CELLERIER, Arch. Genèv. (3) **6.** 337. — J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. **12.** 201. — J. WISCHNEGRADSKY, Nachr. d. Petersb. technol. Inst. 1880—81. St. Petersburg 1882. p. 321. — J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. **39.** 23. — J. BUCHANAN, Phil. Mag. (5) **25.** 165. — B. W. STANKEWITSCH, WIED. Ann. **29.** 153. — H. BENNDORF, Wien. Ber. **105.** 646. — G. JÄGER, ibid. **111.** 255. 697; **112.** 309; DRUDES Ann. **11.** 1071.

Mittlere Weglänge.

Wie wir bereits wissen, kann eine Molekel ihren Weg nicht ungestört zurücklegen; haben wir ja gerade die Zusammenstöße der Molekeln als Ursache eines bestimmten Verteilungszustands der Geschwindigkeiten hingestellt. Es liegt daher daran, zu erfahren, wieviel Zusammenstöße eine Molekel im Mittel in der Sekunde erfährt, und wie groß der mittlere Weg ist, welchen die Molekel zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen zurücklegt. Der erste, welcher diese Frage löste, war CLAUSIUS[2], dem wir auch im großen ganzen folgen wollen.

Ein Punkt bewege sich mit der Geschwindigkeit u in einem allseits geschlossenen Raume, legt daher in der unendlich kleinen Zeit dt den Weg $u\,dt$ zurück. Mit welcher Wahrscheinlichkeit trifft auf diesem unendlich kleinen Wege der Punkt das Element der Begrenzungsfläche des Raumes ds? Die Frage bleibt dieselbe, wenn der Punkt ruht, und der Raum sich in entgegengesetzter Richtung bewegt. Das Flächenelement ds besitzt dabei als Spur einen unendlich kleinen prismatischen Raum von der Länge $u\,dt$ und dem Querschnitte $ds \cos\vartheta$, wenn ϑ der Winkel ist, welchen die Flächennormale mit der Bewegungsrichtung ein-

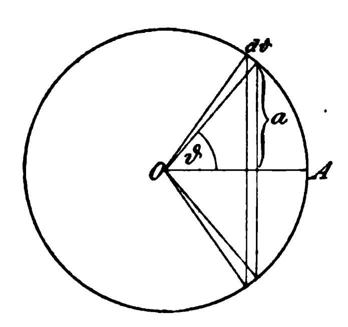
[1] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **100.** 370. 1857. — [2] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **10.** 239. 1858; Erg.-Bd. **7**; Gasth. p. 46.

Digitized by Google

schließt. Die Wahrscheinlichkeit nun, daß unser Punkt in dem prismatischen Raume $u \cos \vartheta \, ds \, dt$ liegt, ist auch die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes. Natürlich hat das nur einen Sinn für den Fall, daß sich unser Flächenelement gegen das Innere des in Betracht gezogenen Raumes bewegt, indem für die entgegengesetzte Richtung die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes gleich Null ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt in dem unendlich kleinen Raume liegt, ist aber gleich dem Quotienten aus diesem Raume und dem Gesamtraume W, innerhalb dessen sich der Punkt überhaupt bewegen kann, also

$$\frac{u \cos \vartheta \, ds \, dt}{W} .$$

Die Bewegungsrichtung unseres Punktes sei nun ganz willkürlich. Um jetzt die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes zu erhalten, haben wir für $\cos \vartheta$ den Mittelwert aus allen möglichen Winkeln zu nehmen.



Figur 118.

Zu dem Zweck denken wir uns von einem Punkte nach allen Richtungen des Raumes Strahlen ausgehend. Um diesen Punkt schlagen wir eine Kugel vom Radius Eins, so durchstechen unsere Strahlen die Kugeloberfläche in gleichmäßig verteilten Punkten. Strahl OA (Figur 118) sei die Bewegungsrichtung unseres Punktes, so versinnlichen die anderen Strahlen alle möglichen Richtungen, welche die Normale des Flächenelements ds besitzen kann. Ist die Zahl aller Richtungen N, so liegen alle jene, welche mit OA einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen, auf einer Kugelzone, die wir erhalten, wenn wir den Winkel ϑ um $d\vartheta$ wachsen und das so erhaltene Peripherieelement $d\vartheta$ um OA rotieren lassen. Die Fläche derselben ist dann

$$2\pi a \, d\vartheta = 2\pi \sin \vartheta \, d\vartheta ,$$

und die Zahl sämtlicher Richtungen, welche zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, ist mithin

$$2\pi \sin \vartheta \, d\vartheta \cdot \frac{N}{4\pi} = \frac{N \sin \vartheta \, d\vartheta}{2} ,$$

da $N/4\pi$ die Zahl der Richtungen ist, welche die Flächeneinheit der Kugeloberfläche treffen. Multiplizieren wir diese Zahl mit $\cos \vartheta$ und integrieren wir von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi/2$, so haben wir die Summe sämtlicher möglichen $\cos \vartheta$, indem ja negative $\cos \vartheta$ nach dem Obigen außer Betracht fallen. Diese Summe, durch die Zahl N dividiert, ergibt mithin den Mittelwert von $\cos \vartheta$. Derselbe wird also

$$\frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2 \vartheta}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{4} .$$

Mithin ist die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt auf dem Wege $u \, dt$ mit dem Flächenelement ds zusammenstößt, gleich

$$\frac{u \, ds \, dt}{4W} .$$

Wir sehen also, daß die Wahrscheinlichkeit einfach dem Flächenelement ds proportional ist. Wir erhalten daher die Wahrscheinlichkeit eines Anstoßes für

Digitized by Google

ein beliebiges Stück der Oberfläche, also auch für die ganze Oberfläche S, wenn wir an Stelle von ds das entsprechende Flächenstück einsetzen. Die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt in der Zeit dt daher überhaupt die Oberfläche des ihm zur Verfügung stehenden Bewegungsraumes trifft, ist

$$\frac{uS}{4W}dt \quad .$$

Je größer wir dt nehmen, desto wahrscheinlicher wird ein Zusammenstoß. Machen wir $dt = \tau$ so, daß

$$\frac{uS}{4W}\tau = 1$$

wird, also

$$\tau = \frac{4W}{uS} \quad ,$$

so heißt das: τ ist die mittlere Zeit, innerhalb welcher der Punkt mit der Oberfläche zusammenstoßen muß.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{uS}{4W}$$

ist mithin die Zahl der Zusammenstöße in der Sekunde, wenn wir etwa voraussetzen, daß sich der Punkt beim Aufstoßen auf die Begrenzungsfläche des Raumes wie eine unendlich kleine, vollkommen elastische Kugel verhält, welche gegen eine starre Wand fliegt. Da der Gesamtweg, welchen der Punkt in der Zeiteinheit zurücklegt, gleich u ist, so ist der mittlere Weg, welcher zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen zurückgelegt wird,

$$l = u\tau = \frac{4W}{S} \quad .$$

Diese allgemeine Betrachtung wollen wir nun auf ein Gas anwenden, indem wir nach der mittleren Weglänge fragen, welche ein Molekel zurücklegt. Nehmen wir der Einfachheit halber vorerst an, alle Molekeln seien in Ruhe und gleichmäßig im Raume verteilt, während nur eine einzige sich in Bewegung befindet. Gleichzeitig wollen wir die Vorstellung, die Molekeln seien vollkommen elastische Kugeln, aufrecht erhalten. Ist ϱ der Radius einer Molekel, so kann sich der Mittelpunkt der beweglichen Molekel dem Mittelpunkte einer ruhenden nicht weiter als auf $2\varrho = \sigma$, d. i. auf den Durchmesser einer Molekel nähern. Unser Problem erfährt also keine Änderung, wenn wir annehmen, sämtliche ruhenden Molekeln wären Kugeln von doppeltem Radius — eine solche Kugel wollen wir die Wirkungssphäre einer Molekel nennen — während die bewegliche Molekel nur ein Punkt ist. Unsere Aufgabe hat sich jetzt auf die bereits oben gelöste reduziert. Ziehen wir die Volumeinheit, welche N Gasmolekeln enthalten soll, in Betracht, so ist diese, vermindert um das Volumen von N Wirkungssphären, der zur Bewegung freie Raum, während die Begrenzungsfläche dieses Raumes gleich der Oberfläche von N Wirkungssphären ist. Wir haben also zu schreiben

$$W = 1 - \frac{4\pi}{3}N\sigma^3 \quad , \qquad S = N 4\pi\sigma^2 \quad ,$$

wonach die mittlere Weglänge der Molekel

$$l = \frac{1 - \frac{4\pi}{3}N\sigma^3}{\pi N\sigma^2} \tag{4}$$

Digitized by Google

wird. Angenommen, daß das Volumen von N Wirkungssphären im Vergleich zur Volumeneinheit verschwindend klein ist, so wird

$$l = \frac{1}{\pi N \sigma^2} \quad ,$$

und die Zahl der Zusammenstöße in der Sekunde

$$P = \pi N \sigma^2 u \quad .$$

Etwas anders gestaltet sich die Formel, falls wir uns, wie es ja der Wirklichkeit entspricht, sämtliche Molekeln in Bewegung denken. Wiederum sei der Einfachheit halber vorerst angenommen, alle Molekeln besitzen dieselbe Geschwindigkeit u. Unsere Formel muß dann lediglich insofern abgeändert werden, als für die absolute Geschwindigkeit u die mittlere relative Geschwindigkeit r, welche eine Molekel gegenüber den anderen besitzt, einzusetzen ist. Die Zahl der Zusammenstöße wird also

$$P = \pi N \sigma^2 r \quad .$$

Dividieren wir den Weg u, welchen eine Molekel in der Zeiteinheit tatsächlich zurücklegt, durch die Zahl der Zusammenstöße, so haben wir wieder die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{N \pi \sigma^2} \cdot \frac{u}{r} \quad . \tag{5}$$

Was nun die relative Geschwindigkeit r_1, welche zwei Molekeln gegeneinander besitzen, anbelangt, so erhalten wir dieselbe, wenn wir die Geschwindigkeiten als Strecken, welche den Winkel ϑ der Bewegungsrichtungen einschließen, von einem Punkte aus auftragen und die Endpunkte derselben durch eine Gerade verbinden. Diese Verbindungsgerade stellt dann in ihrer Länge die relative Geschwindigkeit beider Molekeln dar. Es muß demnach

$$r_1^2 = u^2 + u^2 - 2 u^2 \cos\vartheta = 2 u^2 (1 - \cos\vartheta)$$

sein. Um nun den Mittelwert sämtlicher r_1 zu finden, gehen wir wieder genau so vor wie früher (p. 694) bei der Bildung des Mittelwertes von $\cos\vartheta$. Wir multiplizieren also r_1 mit $\sin\vartheta\, d\vartheta/2$ und integrieren, um alle möglichen ϑ zu umfassen, von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi$, woraus sich der Mittelwert

$$r = \int_0^\pi r_1 \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2} = u \int_0^\pi \sqrt{\frac{1 - \cos\vartheta}{2}} \sin\vartheta\, d\vartheta = u \int_0^\pi \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

$$= 4u \int_0^\pi \sin^2\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\vartheta}{2}\, d\frac{\vartheta}{2} = 4u \left[\frac{\sin^3\frac{\vartheta}{2}}{3}\right]_0^\pi = \frac{4u}{3}$$

ergibt. Mithin ist

$$\frac{u}{r} = \frac{3}{4}$$

und die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2} \quad . \tag{6}$$

Das ist die von CLAUSIUS entwickelte Formel, bei welcher also keine Rücksicht auf den Verteilungszustand der Geschwindigkeiten genommen ist.

Digitized by Google

Beachten wir das MAXWELLsche Geschwindigkeitsgesetz, so gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen. Haben zwei Molekeln die Geschwindigkeiten u bezüglich v, und schließen ihre Bewegungsrichtungen den Winkel ϑ ein, so ist die relative Geschwindigkeit

$$r_1 = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta} \quad .$$

Den Mittelwert von r_1 finden wir nach der oben angeführten Weise. Also

$$r = \int_0^\pi r_1 \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2} = \frac{1}{2}\int_0^\pi \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta}\sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{6uv}\Big[(u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta)^{3/2}\Big]_0^\pi .$$

Führen wir dies weiter durch, so haben wir zu unterscheiden, ob $u > v$ oder $u < v$. Da wir nämlich r immer als positive Größe auffassen, so erhalten wir durch Einsetzung der Grenzen für den ersten Fall

$$r = \frac{3u^2 + v^2}{3u} \quad , \tag{7}$$

für den zweiten Fall

$$r = \frac{3v^2 + u^2}{3v} \quad . \tag{8}$$

Setzen wir $u = v$, so ergibt sich natürlich aus beiden Formeln der bereits früher berechnete Wert

$$r = \frac{4}{3}u \quad .$$

Etwas verwickelter wird die Rechnung für den Ausdruck u/r in Gleichung (5), wenn wir das MAXWELLsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten einführen. Es sind dann $\bar{u}$ und $\bar{r}$, die Mittelwerte der absoluten bezüglich relativen Geschwindigkeiten, zu bilden. Was ersteren betrifft, so fanden wir bereits (p. 691)

$$\bar{u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad .$$

Den Mittelwert $\bar{r}$ der relativen Geschwindigkeiten r finden wir aus den Gleichungen (7) und (8), indem wir zuerst für eine bestimmte absolute Geschwindigkeit u einer Molekel den Mittelwert der relativen Geschwindigkeiten berechnen und von dem so erhaltenen Ausdruck abermals das Mittel für sämtliche u nehmen. Wir wissen, daß die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes v durch die Gleichung (p. 691)

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha_3} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$$

gegeben ist. Das ist natürlich auch die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes r, wenn u konstant bleibt und nur für v das Verteilungsgesetz angenommen wird. Multiplizieren wir daher r mit dieser Wahrscheinlichkeit und integrieren zwischen den Grenzen 0 und ∞, so erhalten wir den entsprechenden Mittelwert von r. Dabei ist zu beachten, daß für $v < u$ Gleichung (7), für $v > u$ Gleichung (8) zu nehmen ist. Unser Mittelwert besteht daher aus zwei Integralen und besitzt die Form

$$\bar{r}_u = \frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\left[\int_0^u \frac{3u^2 + v^2}{3u} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv + \int_u^\infty \frac{3v^2 + u^2}{3v} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv\right] \quad . \tag{8a}$$

Digitized by Google

Durch teilweise Integration findet man ohne Schwierigkeit

$$(9)\quad \bar{r}_u = \frac{\alpha e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}\,\alpha}\left(u + \frac{\alpha^2}{2u}\right)\int_0^u e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \frac{\alpha e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(u + \frac{\alpha^2}{2u}\right)\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-x^2} dx,$$

wenn wir $v/\alpha = x$ setzen.

Bezüglich der weiteren Lösung unserer Aufgabe wollen wir mit O. E. MEYER[1] folgenden Weg einschlagen. Es ist

$$e^{-x^2} = 1 - \frac{x^2}{1} + \frac{x^4}{1\cdot 2} - \frac{x^6}{1\cdot 2\cdot 3} + \dots$$

daher

$$\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-x^2} dx = \frac{u}{\alpha}\left(1 - \frac{1}{1}\cdot\frac{1}{3}\frac{u^2}{\alpha^2} + \frac{1}{1\cdot 2}\cdot\frac{1}{5}\frac{u^4}{\alpha^4} - \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot\frac{1}{7}\cdot\frac{u^6}{\alpha^6} + \dots\right) .$$

Entwickeln wir ferner den Ausdruck $e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}$ im ersten Gliede der Gleichung (9) in eine Reihe, so ergibt sich ohne Schwierigkeit

$$\bar{r}_u = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\left(1 + \frac{1}{1}\cdot\frac{1}{1\cdot 3}\frac{u^2}{\alpha^2} - \frac{1}{1\cdot 2}\cdot\frac{1}{3\cdot 5}\frac{u^4}{\alpha^4} + \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot\frac{1}{5\cdot 7}\frac{u^6}{\alpha^6} - \dots\right) .$$

Das wäre demnach die mittlere relative Geschwindigkeit, welche eine Molekel von der absoluten Geschwindigkeit u gegenüber den anderen Molekeln besitzt.

Beachten wir nun, daß für eine bestimmte Molekel die Geschwindigkeit u im Laufe der Zeit alle möglichen Werte annimmt, und daß die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes u wiederum durch den MAXWELLschen Ausdruck

$$(9\,\mathrm{a})\qquad \frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du$$

gegeben ist, so erhalten wir schließlich den Mittelwert $\bar{r}$ der relativen Geschwindigkeit, welche eine Molekel gegenüber den anderen hat, wenn wir $\bar{r}_u$ mit diesem Ausdruck multiplizieren und von 0 bis ∞ integrieren. Das führt zu einer Reihe von Integralen von der Form

$$(10)\qquad \int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\dots(2n-1)}{2^{n+1}}\sqrt{\pi} .$$

Von der Richtigkeit dieses Integrals kann man sich leicht durch wiederholte particelle Integration mit Benutzung der bereits (p. 692) entwickelten Integrationsmethode überzeugen. So gelangt man schließlich zur Reihe

$$\bar{r} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\left(1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2\cdot 4} + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8} + \dots\right) .$$

Da nun

$$(1 + x^2)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}x^4 - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6}x^6 + \dots ,$$

[1] O. E. MEYER, Gasth. 1. Aufl. p. 295.

Digitized by Google

also

$$\int_0^1 (1+x^2)^{-1/2}\,x\,dx = \int_0^1 \frac{x\,dx}{\sqrt{1+x^2}} = \left[\sqrt{1+x^2}\right]_0^1 = \sqrt{2}-1 =$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{1}{2\cdot 4} + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8} + \ldots$$

ist, so folgt

$$1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2\cdot 4} + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8} + \ldots = \sqrt{2}$$

und

$$\bar{r} = \frac{2\sqrt{2}\,\alpha}{\sqrt{\pi}} \;,$$

$$\frac{\bar{r}}{\bar{u}} = \sqrt{2} \quad .$$

Noch auf andere, zum Teil einfachere Weise wollen wir die Größe $\bar{r}/\bar{u}$ herleiten.[1] Multiplizieren wir den Ausdruck (8a) mit (9a) und integrieren noch nach u zwischen den Grenzen 0 und ∞, so erhalten wir

$$\frac{16}{3\pi\alpha^6}\left[\int_0^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \int_0^u \frac{3u^2+v^2}{u} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv + \int_0^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \int_u^\infty \frac{3v^2+u^2}{v} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv\right] =$$

$$= \frac{16}{3\pi\alpha^6}\left[\mathfrak{J}_1 + \mathfrak{J}_2\right] \quad .$$

Für $\mathfrak{J}_2$ läßt sich nach einfachen Integrationsmethoden leicht finden

$$\mathfrak{J}_2 = \frac{3\alpha^7\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}} \quad .$$

Im Integral $\mathfrak{J}_1$ haben wir zuerst nach v über alle Werte, welche kleiner als u sind, und dann nach u selbst von 0 bis ∞ zu integrieren. Kehren wir die Integrationsordnung um, so haben wir, da alle u größer als die jeweiligen v sein müssen, zuerst nach u von v bis ∞ und dann nach v von 0 bis ∞ zu integrieren. Wir erhalten somit nach leicht ersichtlicher Umsetzung der Buchstaben

$$\int_0^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \int_0^u \frac{3u^2+v^2}{u} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \int_v^\infty \frac{3u^2+v^2}{u} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad .$$

Nun ist es aber gleichgültig, wie wir bei einem bestimmten Integral die Variabeln bezeichnen, woraus sich ergibt, daß

$$\mathfrak{J}_1 = \mathfrak{J}_2 = \frac{3\alpha^7\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}}$$

ist. Ferner erhalten wir jetzt sehr leicht

$$\bar{r} = \frac{16}{3\pi\alpha^6}\cdot\frac{2\cdot 3\alpha^7\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}} = \frac{2\sqrt{2}\,\alpha}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{2}\,\bar{u} \,,$$

[1] L. Boltzmann, Gasth. I. 64 ff.

Digitized by Google

da nach dem Früheren (p. 691) $2\,\alpha/\sqrt{\pi} = \mathfrak{a}$ ist. Es resultiert demnach wie früher

$$\frac{\bar{r}}{\mathfrak{a}} = \sqrt{2} \quad .$$

Nach Gleichung (5) wird also die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,N\pi\sigma^2} \quad .$$

Diese Formel, welche MAXWELL[1] gefunden hat, unterscheidet sich von der CLAUSIUSschen Form dadurch, daß sie anstatt $\frac{3}{4}$ den Wert $1/\sqrt{2}$ enthält. Nun ist aber

$$\tfrac{3}{4} = 0\cdot 75 \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} = 0\cdot 707 \quad .$$

Der Unterschied ist also ein unwesentlicher.

Man ersieht aus diesem Beispiel, wie vorteilhaft es ist, von vornherein für alle Molekeln gleiche Geschwindigkeiten anzunehmen, da die Rechnung eine erheblich einfachere, die Resultate qualitativ gleich, quantitativ fast dieselben sind.

Die mittlere Geschwindigkeit c einer Molekel, dividiert durch die mittlere Weglänge l, ergibt die Zahl der Stöße, welche die Molekel in der Sekunde erfährt. Dieselbe ist daher gleich

$$\sqrt{2}\,N\pi\sigma^2 c \quad .$$

Es ist also zu beachten, daß die mittlere Weglänge verkehrt proportional der Zahl der Molekeln N in der Volumeinheit ist. Nun ist aber ein Gas um so dichter, je größer N, es ist daher die mittlere Weglänge einfach verkehrt proportional der Dichte des Gases. Im selben Sinne proportional ist sie auch dem Querschnitt einer Molekel. $N\pi\sigma^2$ ist die Summe der Querschnitte der Wirkungssphären. Wir können daher auch sagen: die mittlere Weglänge ist verkehrt proportional dem Gesamtquerschnitt der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln. Entgegengesetzt verhält es sich mit der Zahl der Zusammenstöße, welche die Molekel in der Sekunde macht. Diese ist jedoch auch noch der mittleren Geschwindigkeit proportional.

Wie wir bei der Geschwindigkeit ein Verteilungsgesetz fanden, welches uns angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Geschwindigkeit vorhanden ist, so können wir auch nach der Wahrscheinlichkeit fragen, mit welcher eine Molekel einen bestimmten Weg zurücklegen wird. CLAUSIUS[2] löste zuerst diese Aufgabe auf etwa folgende Weise. Wir denken uns wiederum sämtliche Molekeln in Ruhe, während nur eine einzige sich vorwärts bewegen soll. Zur Vereinfachung der Rechnung können wir die bewegliche Molekel abermals punktförmig annehmen, während die ruhenden den doppelten Radius erhalten. Bezüglich der Zahl der Zusammenstöße als auch des zurückzulegenden Weges wird dadurch nichts geändert. Ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher unser Punkt den Weg x ohne anzustoßen zurücklegen kann,

$$W = f(x) \quad ,$$

so ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher er den Weg $x + dx$ zurücklegt,

$$W' = f(x + dx) = f(x) + f'(x)\,dx = W + \frac{dW}{dx}\,dx \quad .$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist aber auch nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung gleich dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit $f(x)$ und jener, mit

[1] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **19**. 28. — [2] R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. **105**. 239.

Digitized by Google

welcher der Weg dx zurückgelegt wird. Die Wahrscheinlichkeit für den Weg dx können wir aber leicht ermitteln. Denken wir uns um die Bahn des Punktes einen Zylinder von der Querschnittseinheit gelegt. Senkrecht auf die Zylinderachse legen wir zwei Ebenen, welche um dx voneinander abstehen. Diese schneiden aus dem Zylinder ein Element vom Volumen dx heraus. Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit N, so wird das Volumelement $N dx$ Molekeln enthalten und die dem wandernden Punkte entgegengestellte Fläche $N\pi\sigma^2 dx$ sein, wenn wir mit σ den Radius der Wirkungssphäre, d. i. den Durchmesser der Molekel bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt das Volumenelement passieren, d. h. den Weg dx zurücklegen kann, ist nun gleich dem Verhältnis des zum Passieren freien Teiles — derselbe ist

$$1 - N\pi\sigma^2 dx -$$

zum ganzen; derselbe ist aber gleich Eins. Es ist daher die Wahrscheinlichkeit, mit welcher der Weg dx zurückgelegt wird, gleich

$$1 - N\pi\sigma^2 dx \quad ,$$

folglich

$$W' = W(1 - N\pi\sigma^2 dx) = W + \frac{dW}{dx} dx \quad .$$

Daraus folgt

$$\frac{dW}{W} = -N\pi\sigma^2 dx \quad , \qquad lW = -N\pi\sigma^2 x + lC \quad , \qquad W = Ce^{-N\pi\sigma^2 x} \quad .$$

Da die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt den Weg Null zurücklegt, gleich Eins ist, so folgt für die Konstante

$$C = 1 \quad ,$$

also

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

für die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt bezüglich unsere Molekel den Weg x ohne anzustoßen zurücklegt.

Ziehen wir eine sehr große Zahl von Wegen in Betracht, welche entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit vorhanden sind, so finden wir die mittlere Weglänge, wenn wir die Summe dieser Wege durch die Zahl derselben dividieren. Ist N die Gesamtzahl der Wege, so ist die Zahl der Wege, deren Länge größer als x ist,

$$Ne^{-N\pi\sigma^2 x} \quad ,$$

da wir ja für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel den Weg x ohne anzustoßen zurücklegt, die Größe

$$e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

fanden. Die Zahl der Molekeln, welche den Weg $x + dx$ zurücklegen, ist dann

$$Ne^{-N\pi\sigma^2(x+dx)} = Ne^{-N\pi\sigma^2 x}e^{-N\pi\sigma^2 dx} = Ne^{-N\pi\sigma^2 x}(1 - N\pi\sigma^2 dx) \quad ,$$

mithin die Zahl der Wege, deren Länge zwischen x und $x + dx$ liegt, gleich der Differenz obiger Ausdrücke, also gleich

$$N^2\pi\sigma^2 e^{-N\pi\sigma^2 x} dx = N\alpha e^{-\alpha x} dx \quad ,$$

wenn wir

$$N\pi\sigma^2 = \alpha$$

setzen. Die Gesamtlänge dieser Wege wird dann

$$N\alpha x e^{-\alpha x} dx$$

Digitized by Google

sein. Integrieren wir den gewonnenen Ausdruck von $x = 0$ bis $x = \infty$, so erhalten wir die Gesamtlänge aller möglichen Wege. Diese, durch die Gesamtzahl dividiert, ergibt die mittlere Weglänge. Also ist

$$l = \frac{N\alpha \int\limits_0^\infty x e^{-\alpha x} dx}{N} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{N\pi\sigma^2} \quad ,$$

da nämlich

$$\int\limits_0^\infty x e^{-\alpha x} dx = \left[-\frac{x}{\alpha} e^{-\alpha x} + \frac{1}{\alpha}\int e^{-\alpha x} dx \right]_0^\infty = \left[-\frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha x} \right]_0^\infty = \frac{1}{\alpha^2}$$

ist. Wir erhalten also für die mittlere Weglänge dieselbe Formel wie früher (p. 696). Diese ist sodann in gleicher Weise zu verbessern, indem man von ruhenden zu bewegten Molekeln übergeht. Wir müssen also, so wie oben, unsere Formel noch mit dem Verhältnis der absoluten zur relativen mittleren Geschwindigkeit der Molekeln multiplizieren.

Auf einfache Weise gelangen wir zur mittleren Weglänge, wenn wir uns die bewegliche Molekel von doppeltem Radius und die ruhenden als Punkte denken. Erstere hinterläßt dann in der Sekunde als Spur einen Zylinder vom Volumen $\pi\sigma^2 c$. Innerhalb dieses Volumens liegen $N\pi\sigma^2 c$ Molekeln. So viel Zusammenstöße haben also stattgefunden. Dividieren wir die Geschwindigkeit c durch die Zahl der Zusammenstöße, so haben wir wiederum die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{N\pi\sigma^2} \quad ,$$

welche dann wie oben für bewegte Molekeln zu verbessern ist.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel den Weg x zurücklegt, fanden wir

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x} = e^{-\frac{x}{l}} \quad ,$$

wobei die Gleichung

$$W = e^{-\frac{x}{l}}$$

für alle Fälle gültig ist, auch wenn wir das MAXWELLsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten einführen. Diese Formel sagt: Von 100 Teilchen durchlaufen, ohne anzustoßen,

99 den Weg von 0,01 l	78 den Weg von 0,25 l	14 den Weg von 2 l
98 „ „ „ 0,02 l	72 „ „ „ 0,333 l	5 „ „ „ 3 l
90 „ „ „ 0,1 l	61 „ „ „ 0,5 l	2 „ „ „ 4 l
82 „ „ „ 0,2 l	37 „ „ „ 1 l	1 „ „ „ 4,6 l

Die Tabelle lehrt, daß die mittlere Weglänge nur in äußerst seltenen Fällen erheblich überschritten wird.[1]

Bisher haben wir bei unseren Untersuchungen über die mittlere Weglänge das Gas immer in einem derart verdünnten Zustand betrachtet, daß wir das Volumen der Molekeln gegenüber dem zur Verfügung stehenden Bewegungsraum vernachlässigen konnten. Dies ist jedoch nicht mehr gestattet, sobald das Gas eine gewisse Dichte erreicht. Es hat darauf zuerst VAN DER WAALS[2] hin-

[1] O. E. MEYER, Gasth. p. 159. — [2] J. D. VAN DER WAALS, Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand. Leiden 1873. (Deutsch: Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2. Aufl. Leipzig 1881. p. 54.)

Digitized by Google

gewiesen. Doch ist sein Resultat nicht richtig. Er leitet für die mittlere Wegelänge die Formel

$$l = \frac{1-b}{N\pi\sigma^2}\cdot\frac{u}{r}$$

ab, wobei unter b das vierfache Volumen der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln zu verstehen ist. CLAUSIUS[1] und mit ihm G. JÄGER[2] finden, daß für b nur das $2^1/_2$ fache Molekularvolumen zu setzen ist. O. E. MEYER[3] hingegen glaubt, b sogar als das $4\sqrt{2}$ fache Molekularvolumen ansehen zu müssen, doch ist an seiner Rechnungsweise dasselbe auszusetzen, wie an der VAN DER WAALSschen.

Wir dürfen nun nicht vergessen, daß auch die mit Berücksichtigung des Molekularvolumens erhaltene Gleichung für die mittlere Weglänge nur dann anwendbar ist, wenn die in der Volumeinheit enthaltene Zahl N der Molekeln nicht zu groß wird.

Das Problem, einen Ausdruck für die mittlere Weglänge ohne Vernachlässigungen zu finden, ist bis jetzt noch nicht gelöst worden.

Anm. Näheres über den obigen Gegenstand werden wir noch bei der Theorie der Diffusion der Gase kennen lernen. Ferner sei noch auf folgende Abhandlungen aufmerksam gemacht: J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **20.** 1860. — R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **115.** 1862; WIED. Ann. **10.** 92. 1880. — D. J. KORTEWEG, Arch. néerl. **12.** 241—253. 1877. — J. D. VAN DER WAALS, ibid. **12.** 201—228. 1877. — N. D. C. HODGES, Phil. Mag. **9.** 177—180; SILL. Journ. **19.** 222—225. 1880. — H. A. LORENTZ, WIED. Ann. **12.** 127—136. 660—661. 1881. — B. G. TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. **33.** 65—95. 1886. — W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **36.** 507.

Druck.

Bisher betrachteten wir das Gas immer ohne Rücksicht darauf, ob es von einem Gefäß umschlossen ist oder nicht. Aus der kinetischen Theorie folgt ohne weiteres, daß sich ein Gas, welches sich nicht in einem allseits geschlossenen Gefäß befindet, oder auf welches keine äußeren Kräfte, wie z. B. die Schwerkraft, wirken, immer mehr ausdehnen muß, da sich ja die umherfliegenden Molekeln immer weiter zerstreuen. Befindet sich hingegen das Gas in einem Gefäß, so werden die Molekeln ebenso, wie sie sich gegenseitig stoßen, auch auf die Gefäßwände stoßen. Damit nun der Zustand im Gefäß ein stationärer bleibe, d. h. damit das Gas konstant dieselbe Dichte behalte, müssen wir annehmen, daß ebensoviel Molekeln von der Wand gegen das Innere des Gefäßes fliegen, als umgekehrt aus dem Innern gegen die Wand. Dieses Erfordernis kann in der mannigfachsten Weise erfüllt werden, am einfachsten wiederum dadurch, daß wir annehmen, die Molekeln werden von der Wand nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stoßes zurückgeworfen.

Wirkt auf einen Körper eine Kraft, so ist das Maß derselben die Bewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit auf den Körper übertragen wird. Stößt eine Molekel von der Masse m mit einer Geschwindigkeitskomponente u senkrecht gegen die Wand, so hat sie nach dem Stoß ebenfalls senkrecht gegen die Wand die Geschwindigkeit $-u$. Es muß also während des Stoßes auf die Molekel ein Gegendruck ausgeübt werden, welcher sie vollständig zur Ruhe bringt, ferner muß ein weiterer Gegendruck vorhanden sein, welcher ihr die Geschwindigkeit $-u$ erteilt. Das Zeitintegral des Druckes, welchen also die Molekel von der Wand empfängt, läßt sich durch die Bewegungsgröße $2mu$ darstellen. Dieselbe Bewegungsgröße hat aber auch die Wand nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung von der Molekel zu empfangen.

---

[1] R. CLAUSIUS, Gastheorie. p. 57. — [2] G. JÄGER, Wien. Ber. **105.** 97. — [3] O. E. MEYER, Gasth., Math. Zus. p. 78.

Digitized by Google

Haben wir in einem Gefäß vom Volumen v ein nicht zu sehr verdichtetes Gas, so daß wir das Volumen der Molekeln gegenüber dem Raume v vernachlässigen können, ist ferner n die Zahl der Molekeln im Gefäß, l die mittlere Weglänge, c die mittlere Geschwindigkeit, so erfährt eine Molekel in der Sekunde c/l Zusammenstöße. Bezüglich der Berechnung der Stoßzahl dieser Molekel können wir, wie wir aus dem Abschnitt über die mittlere Weglänge wissen, annehmen, die Molekel selbst sei ein Punkt, während alle übrigen Molekeln den doppelten Durchmesser haben. Die Zahl der Stöße, welche der Punkt auf die Flächeneinheit des Gefäßes ausübt, wird sich zur Gesamtzahl der von ihm vollführten Stöße verhalten, wie Eins zur Summe der Oberfläche sämtlicher Wirkungssphären, d. h. sämtlicher Molekeln mit doppeltem Durchmesser, vermehrt um die Oberfläche O des Gefäßes. Somit erhält die Flächeneinheit von einer Molekel in der Zeiteinheit

$$\frac{c}{l} \cdot \frac{1}{4 n \pi \sigma^2 + O}$$

Stöße, wobei wir O gegen $4 n \pi \sigma^2$ vernachlässigen können, so daß die Zahl der Stöße, welche eine Molekel auf die Flächeneinheit des Gefäßes in der Sekunde ausführt, gleich

$$\frac{c}{4 n \pi \sigma^2 l}$$

wird. Von den n Molekeln in unserem Gefäß empfängt demnach die Flächeneinheit

$$\frac{c}{4 \pi \sigma^2 l}$$

Stöße.

Die Bewegungsrichtungen sind im Raume gleichmäßig verteilt. Es stoßen daher gegen die Flächeneinheit in der Zeiteinheit

$$\frac{c}{4 \pi \sigma^2 l} \sin \vartheta \, d\vartheta$$

Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der Flächennormale den Winkel ϑ einschließen. Dazu gelangen wir auf dieselbe Weise, wie (p. 694) zur Zahl der Molekeln, deren Bewegungsrichtung mit einer gegebenen Richtung einen bestimmten Winkel ϑ einschließt. Nur haben wir jetzt unsere sämtlichen Bewegungsrichtungen nicht über eine Kugel, sondern über eine Halbkugel zu verteilen, da es sich nur um die Richtungen gegen die Gefäßwand handelt.

Nach dem Obigen gibt eine solche Molekel auf die Gefäßwand bei jedem Stoß eine Bewegungsgröße

$$2 m c \cos \vartheta$$

ab, da die Geschwindigkeitskomponente senkrecht gegen die Wand

$$u = c \cos \vartheta$$

ist. Daraus folgt für den Gesamtdruck p, d. i. die in der Zeiteinheit an die Flächeneinheit abgegebene Bewegungsgröße

$$p = \frac{m c^2}{2 \pi \sigma^2 l} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta \, d\vartheta = \frac{m c^2}{4 \pi \sigma^2 l} \quad (11)$$

Nun ist aber nach Gleichung (6)

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2} \; ,$$

Digitized by Google

mithin

$$p = \frac{N m c^2}{3} \quad . \tag{12}$$

Da nun die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit

$$N = \frac{n}{v}$$

ist, so können wir auch schreiben

$$p v = \frac{n m c^2}{3} \quad . \tag{13}$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung für den Gasdruck machten wir die Voraussetzung, sämtliche Molekeln besitzen dieselbe Geschwindigkeit c. Lassen wir diese Annahme fallen, so bezieht sich unsere Formel nur auf jene Molekeln, welche die gegebene Geschwindigkeit c besitzen, deren Zahl in der Volumeneinheit nach Gleichung (3)

$$\frac{4 N}{\sqrt{\pi}\, \alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d c$$

ist. Multiplizieren wir diesen Ausdruck, wie Gleichung (12) lehrt, mit $m c^2/3$, und integrieren wir von $c = 0$ bis $c = \infty$, so erhalten wir die mit Berücksichtigung des MAXWELLschen Gesetzes verbesserte Druckformel

$$p = \frac{4 N m}{3 \sqrt{\pi}\, \alpha^3} \int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d c = \frac{N m \alpha^2}{2} \quad ,$$

wenn wir die Integration nach Gleichung (10) durchführen.

Führen wir anstatt der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α die mittlere c_1 ein, so wird, da (p. 691)

$$c_1 = \frac{2 \alpha}{\sqrt{\pi}}$$

ist,

$$p = \frac{\pi N m c_1^2}{8} \quad .$$

Oder, wenn wir schließlich α^2 durch das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten, welches wir wieder c^2 nennen wollen, ersetzen, so wird, da (p. 692)

$$c^2 = \frac{3 \alpha^2}{2}$$

ist,

$$p = \frac{N m c^2}{3} \quad .$$

In dieser Gleichung, welche sich mit (12) deckt, ist also c nicht die mittlere Geschwindigkeit, sondern die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Geschwindigkeiten.

Halten wir die Gasmenge im Gefäß konstant, d. h. bleibt n konstant, so können wir, da ja die Masse m einer Molekel auch eine konstante Größe und c^2 nichts anderes als ein konstanter Mittelwert ist,

$$p v = C \quad ,$$

oder, wie man es gewöhnlich tut,

$$p v = p_0 v_0 \tag{14}$$

Digitized by Google

schreiben. Das ist aber nichts anderes als das bekannte BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz, wobei p_0 und v_0 die entsprechenden Werte von p bezüglich v für irgend einen Anfangszustand sind.

Dieses Gesetz war es auch, welches den Ausgangspunkt für die kinetische Theorie der Gase bildete. In sehr einfacher Weise verfuhren bei der Herleitung desselben JOULE[1] und KRÖNIG[2], indem sie von vornherein annahmen, daß das Gefäß die Form eines Würfels von der Seite a habe. Je $n/3$ Molekeln bewegen sich parallel zu einer der drei aufeinander senkrecht stehenden Würfelkanten mit der Geschwindigkeit c. Demnach ist $c/2a$ die Zahl der Stöße in der Sekunde, welche eine Fläche von einer Molekel erfährt. $nc/6a$ Stöße erfährt sie überhaupt, und da der Wert eines jeden Stoßes $2mc$ beträgt, so ist

$$P = \frac{mnc^2}{3a}$$

der Druck auf eine Würfelfläche, auf die Flächeneinheit also

$$p = \frac{P}{a^2} ,$$

und da

$$a^3 = v ,$$

so

$$pv = \frac{nmc^2}{3} .$$

Besonders zu bemerken ist vielleicht, daß schon DANIEL BERNOULLI[3] das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz in präziser Form aus der kinetischen Theorie hergeleitet hat.

CLAUSIUS[4] verfuhr auf die Art, daß er annahm, das Gas befinde sich zwischen zwei parallelen Wänden, deren Ausdehnung so groß ist, daß die übrigen Dimensionen des Gefäßes dagegen vernachlässigt werden können, und daß sich die Molekeln so bewegen, als würden keine Zusammenstöße untereinander vorkommen. Ist der Abstand der beiden Gefäßwände a, und schließt die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der Wandnormale den Winkel ϑ ein, so ist

$$\frac{c \cos\vartheta}{2a}$$

die Zahl der Stöße, welche eine Molekel auf eine Wand in der Sekunde ausübt, und

$$\frac{mc^2\cos^2\vartheta}{a}$$

der Druck. Die Zahl der Molekeln, denen der Winkel ϑ zukommt, ist

$$n \sin\vartheta \, d\vartheta$$

(p. 694 u. 704), daher der Gesamtdruck auf eine der beiden parallelen Flächen

$$P = \frac{mnc^2}{a}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{mnc^2}{a}\left[-\frac{\cos^3\vartheta}{3}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{mnc^2}{3a} .$$

---

[1] P. JOULE, Phil. Mag. (4) **14.** 1857. — [2] A. K. KRÖNIG, POGG. Ann. **99.** — [3] D. BERNOULLI, Hydrodynamica. Argentorati 1738. Deutsch POGG. Ann. **107.** 1859. — [4] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **100.** 1857.

Digitized by Google

Ist f der Flächeninhalt einer unserer Ebenen, so ist der Druck auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{P}{f} \quad ,$$

und daher, da

$$f a = v \quad , \qquad p v = \frac{n m c^2}{3} \quad .$$

Es sei noch die Darstellungsweise STEFANS[1] erwähnt, der gleichzeitig gezeigt hat, daß die Gleichung (13) für jede Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln gültig ist, wofern man nur unter c^2 immer das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit versteht.

„Befinden sich nämlich in der Volumeneinheit gleichmäßig verteilt N Molekeln, welche sich mit der Geschwindigkeit ξ parallel zur x-Achse bewegen, so ist die Anzahl der Molekeln, welche in der Sekunde durch die Flächeneinheit einer auf der x-Achse senkrechten Ebene gehen,

$$N \xi \quad ,$$

und sind Molekeln verschiedener Geschwindigkeiten vorhanden

$$\Sigma N \xi \quad .$$

Die von den Molekeln in der Sekunde durch die Flächeneinheit getragene Bewegungsgröße, zerlegt nach der Normale zur Fläche, ist der Druck des Gases gegen diese Fläche. Es ist also

$$p = \Sigma N \xi \cdot m \xi = \Sigma N m \xi^2 \quad .$$

Der Druck gegen zwei zu den Achsen der y und z senkrechten Ebenen wird

$$\Sigma N m \eta^2 \quad \text{und} \quad \Sigma N m \zeta^2 \quad .$$

Bei gleichmäßiger Verteilung der Geschwindigkeiten im Raume ist

$$p = \Sigma N m \xi^2 = \Sigma N m \eta^2 = \Sigma N m \zeta^2 = \tfrac{1}{3} \Sigma N m c^2 \quad ,$$

wenn c die Resultierende der Komponenten ξ, η, ζ ist. Bezeichnet man mit c^2 den Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten, so wird

$$p = \frac{N m c^2}{3} \quad ,$$

wenn wir jetzt unter N die Gesamtzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln verstehen. Für das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten folgt für jedes Gesetz, welches man für die Verteilung der Geschwindigkeiten aufstellt, dieselbe Zahl. Will man aber p nicht durch das mittlere Quadrat, sondern durch die mittlere Geschwindigkeit ausdrücken, dann ändert sich die Formel für p je nach dem angenommenen Verteilungsgesetz. So besteht nach dem MAXWELLschen Gesetz zwischen dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat c^2 und dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit c_1^2 die Beziehung (p. 692 u. 705)

$$\frac{\pi}{8} c_1^2 = \frac{1}{3} c^2 \quad .$$

Es kann also auch

$$p = \frac{\pi}{8} N m c_1^2$$

gesetzt werden."

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **65.** (2) 360. 1872.

Digitized by Google

Daß der Druck immer nur senkrecht auf die Wand erfolgen kann, geht schon daraus hervor, daß beim Auftreffen einer vollkommen elastischen Kugel auf eine Wand nur die senkrechte Komponente in Betracht kommt. Doch sehen wir von dem Fall elastischer Kugeln ab, so bleibt es ja immer erlaubt, den Druck, welchen eine Molekel bewirkt, in zwei Komponenten zu zerlegen, deren eine senkrecht, die andere parallel zur Wand ist. Wegen der gleichmäßigen Verteilung der Bewegungsrichtungen müssen sich aber die zur Wand parallelen Komponenten in ihrer Wirkung aufheben, folglich bleibt nur noch die senkrechte übrig.

Nach CHARLES und GAY-LUSSAC hängt das Produkt pv in der Weise von der Temperatur ab, daß

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \tag{15}$$

zu setzen ist, wobei, wenn wir die Temperatur t in Celsiusgraden ausdrücken,

$$\alpha = 0{,}003665$$

ist. Schreibt man jedoch

$$t + \frac{1}{\alpha} = t + 273 = T \quad ,$$

so wird

$$pv = RT \quad , \tag{16}$$

wenn R eine Konstante ist. T nennt man dann die absolute Temperatur. (Siehe Artikel „Mechanische Wärmetheorie"). Da nun in Gleichung (13) nm eine konstante Größe ist, so folgt, daß das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit c^2 proportional der absoluten Temperatur T ist.

Von einem Gemenge von zwei Gasen wissen wir, daß infolge der Zusammenstöße (p. 693) die lebendige Kraft einer jeden Molekel im Mittel dieselbe sein muß. Das heißt: es muß

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = k$$

sein, wenn m und c sich auf das eine, m_1 und c_1 auf das zweite Gas beziehen. Bringen wir daher ein Gas mit einem zweiten, dessen Molekeln im Mittel dieselbe kinetische Energie besitzen, in Berührung, so wird der infolge der Zusammenstöße entstehende Energieaustausch derart sein, daß kein Gas eine Änderung seiner kinetischen Energie erfährt, daß also eine Energieabgabe von einem Gase zum andern nicht stattfindet. Da wir nun nach der mechanischen Wärmetheorie unter dem Wärmeinhalt eines Körpers nichts anderes verstehen als die Energie seiner kleinsten Teilchen, so findet in dem betrachteten Falle kein Übergang der Wärme von einem Gase zum andern statt, d. i. die Gase besitzen dieselbe Temperatur. Gase von gleicher Temperatur sind also dadurch gekennzeichnet, daß

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = \ldots = k$$

ist.

Besitzen demnach verschiedene Gase bei derselben Temperatur auch denselben Druck p, so gilt

$$p = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} = \ldots,$$

mithin

$$N = N_1 = \ldots$$

Das heißt: Gase unter gleichem Drucke haben bei derselben Temperatur in gleichen Räumen gleich viel Molekeln. Es ist dies die

Digitized by Google

bekannte Regel von AVOGADRO, welche hier als eine unmittelbare Folge der kinetischen Gastheorie erscheint.

In direktem Zusammenhang damit steht das Gesetz von GAY-LUSSAC[1] bezüglich der Gasdichten. Dasselbe besagt: wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, so stehen die in die Verbindung eingehenden Gasmengen, bezogen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, untereinander, sowie zur Menge der Verbindung in Verhältnissen, welche durch einfache, ganze Zahlen dargestellt werden. Es folgt dies unmittelbar aus AVOGADROS Regel und DALTONS Theorie, nach welcher die Molekeln einer chemischen Verbindung aus ganzen Zahlen von Atomen der sie bildenden Elemente bestehen.

Nach Gleichung (15) können wir, wenn wir das Volumen v konstant halten,

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

und umgekehrt, wenn der Druck p konstant bleibt,

$$v = v_0(1 + \alpha t)$$

setzen. Im ersten Falle heißt α der Spannungskoeffizient, im zweiten der Ausdehnungskoeffizient des Gases. Für ideale Gase, darunter verstehen wir solche, für welche das BOYLE-MARIOTTE-CHARLES-GAY-LUSSACsche Gesetz genau gültig ist, sind diese beiden Koeffizienten gleich. Dies gilt nicht nur für jedes einzelne Gas, sondern die Größe α ist auch für alle Gase dieselbe, indem ja

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = \ldots = k = \frac{m c_0^2}{2}(1 + \alpha t) = \ldots = k_0(1 + \alpha t)$$

gesetzt werden kann, wobei sich der Index 0 auf die Temperatur des schmelzenden Eises bezieht.

Da in unserer Druckformel bloß die Zahl und die kinetische Energie der Molekeln von Einfluß ist, so ist es für den Druck ganz gleichgültig, ob die Molekeln alle gleichartig sind, oder ob sie verschiedenen Gasen angehören, immer ist

$$p = \frac{N m c^2}{3} = \frac{2 N k}{3} \quad .$$

Nennen wir die Zahl der Molekeln der verschiedenen Gase in der Volumeinheit der Reihe nach N_1, N_2 ..., so

$$N = N_1 + N_2 + \ldots,$$

daher

$$p = \tfrac{2}{3} N_1 k + \tfrac{2}{3} N_2 k + \ldots = p_1 + p_2 + \ldots$$

Dabei sind aber

$$p_1 = \tfrac{2}{3} N_1 k \quad , \qquad p_2 = \tfrac{2}{3} N_2 k \quad , \ldots$$

nichts anderes als jene Drucke, welche entsprechend jedes einzelne Gas für sich hervorbringen würde. Damit haben wir also auch DALTONS Gesetz, daß der Gesamtdruck eines Gasgemenges gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase ist, aus unserer Theorie erhalten.

Schreiben wir in Gleichung (12)

$$N m = \varrho \quad ,$$

so bedeutet ϱ nichts anderes, als die Dichte des Gases, indem diese ja durch die in der Volumeinheit enthaltene Masse definiert wird. Dann wird

$$p = \frac{\varrho c^2}{3} \quad \text{oder} \quad c^2 = \frac{3 p}{\varrho} \quad .$$

[1] GAY-LUSSAC, GILBERTS Ann. **36.** 1810.

Digitized by Google

Diese Gleichung liefert uns ein Mittel, die Größe c^2 zahlenmäßig zu berechnen, da ja Druck und Dichte des Gases meßbar sind. Auf diesem Wege findet CLAUSIUS[1] für die mittlere Geschwindigkeit c der Molekeln

des Sauerstoffes . . .	461 m
des Stickstoffes . . .	492 m
des Wasserstoffes . .	1844 m

also Geschwindigkeiten, die teilweise die Geschwindigkeiten unserer schnellsten Projektile bei weitem übertreffen; und zwar gilt dies für die Temperatur des schmelzenden Eises.

Wir wollen nicht vergessen, daß diese mittleren Geschwindigkeiten nicht die genauen Werte sind, da sie ja aus der mittleren Energie abgeleitet wurden, doch ist es leicht, nach den Formeln auf p. 691 die mittlere Geschwindigkeit, welche aus dem MAXWELLschen Gesetz folgt, sowie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit zahlenmäßig anzugeben. Für Sauerstoff wird z. B. erstere

$$c_1 = 425\,\mathrm{m} \quad ,$$

letztere

$$\alpha = 377\,\mathrm{m} \quad ,$$

während, wie schon oben erwähnt, aus der mittleren Energie 461 m, also der größte Wert folgen würde.

Vergleichen wir Gase unter demselben Drucke, so finden wir

$$p = \frac{\varrho c^2}{3} = \frac{\varrho_1 c_1^2}{3} = \dots \quad ,$$

also

$$\frac{c}{c_1} = \sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho}} \quad ,$$

d. h. es verhalten sich die mittleren molekularen Geschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase. Da diese Formel auch auf die Geschwindigkeit paßt, mit welcher Gase aus einer feinen Öffnung ausströmen, so hat man daraus umgekehrt einen Schluß auf die Richtigkeit der kinetischen Theorie machen wollen, indem man annahm, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit lediglich von der Geschwindigkeit der Molekeln abhänge. Dieses Gesetz folgt jedoch unmittelbar aus den aerodynamischen Grundgleichungen, ohne daß es dazu erst einer besonderen Theorie über die Konstitution der Gase bedürfte. Bedenkt man noch, daß die Gasmolekeln ja nicht ungehindert fliegen können, daß vielmehr unter dem Drucke einer Atmosphäre die mittlere Weglänge gegenüber den Dimensionen einer jeden Gefäßöffnung noch sehr klein sein wird, so sieht man ohne weiteres, daß das Ausströmen der Gase mit der Geschwindigkeit der Molekeln eigentlich sehr wenig zu tun hat.

Nicht für alle Drucke und Temperaturen gestaltet sich das Verhalten der Gase so einfach, wie wir bisher annahmen. Machten wir ja gleich von vornherein die Voraussetzung, daß das Gas nicht zu dicht sein dürfe, da wir sonst das Volumen der Molekeln gegenüber dem Volumen des Gefäßes nicht mehr vernachlässigen können.

„Ist nun das Gas so stark komprimiert, daß die Molekeln einander berühren, so füllen sie den ihnen zu Gebote stehenden Raum aus und lassen sich nicht weiter zusammendrücken. Das besagt, daß infolge des Volumens der Molekeln der Bewegung einer einzelnen nicht der ganze Gefäßraum zur Verfügung steht. Der Einfluß des Molekularvolumens auf das BOYLE-CHARLESsche Gesetz konnte bis jetzt strenge noch nicht ermittelt werden. Es

[1] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. 100. 377.

Digitized by Google

genügt jedoch, für nicht zu hohe Drucke das Volumen v um eine konstante Größe b zu vermindern, welche sich als das vierfache Molekularvolumen ergibt.[1] Das heißt: das Volumen, welches die Molekeln wirklich mit Materie ausfüllen, entspricht in seinem vierfachen Werte der Größe b. Die Zustandsgleichung verändert sich dadurch in

$$p(v - b) = \frac{n m c^2}{3} \tag{17}$$

Diese Erweiterung des BOYLE-CHARLESschen Gesetzes, die wir auch auf die Art

$$p(v - b) = R T$$

schreiben können, wurde zuerst auf empirischem, sodann auf theoretischem Wege gemacht. Aber sie genügt noch nicht, um das tatsächliche Verhalten der Gase richtig darzustellen. Das folgt schon einmal daraus, daß wir b/v als klein gegen Eins annehmen müssen.

Wir müssen aber noch einen zweiten Einfluß in Rechnung ziehen. Bisher nahmen wir nämlich an, daß die Molekeln gar keine Kräfte aufeinander ausüben. Diese Annahme ist jedoch sehr willkürlich. Es liegt im Gegenteil nahe, den Molekeln Anziehungskräfte zuzuschreiben, da ja sonst ein Verflüssigen der Gase und ein Überführen in den festen Zustand bei abnehmender Temperatur kaum denkbar wäre. Wir haben von den Kräften anzunehmen, daß sie nur dann wirksam sind, wenn die Molekeln einander sehr nahe kommen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß bei einem Zusammentreffen von mehr als zwei Molekeln eine Kristallisation eintritt, bei welcher zwei Molekeln dauernd zusammenbleiben und eine sogenannte Doppelmolekel bilden.[2] Durch die Anziehungskräfte wird also die Gesamtzahl der sich als Einzelindividuen bewegenden Molekeln verringert, was nach Gleichung (13) einer Verminderung des Druckes gleichkommt. Auch diese Abweichung vom BOYLE-CHARLESschen Gesetz ist erfahrungsgemäß vom Volumen abhängig. Sie verschwindet bei sehr großer Verdünnung des Gases. Für diesen Fall haben wir also anzunehmen, daß nur einfache Molekeln vorhanden sind. Das gilt auch für sehr hohe Temperaturen, was ohne weiteres verständlich ist. Mit wachsender Temperatur nimmt die Energie der Molekeln zu und erschwert so die Vereinigung zu Doppelmolekeln. Die Zahl der Molekeln in einem verdünnten Gase von hoher Temperatur sei n_0. Verdichten wir es allmählich, so treten die Abweichungen auf, welche mit abnehmendem Volumen und sinkender Temperatur immer stärker ins Gewicht fallen. Wir werden daher die Zahl der jeweilig vorhandenen Molekeln durch

$$n = n_0 \left(1 - \frac{k}{v T}\right)$$

darstellen können. Wird v und T genügend groß, so kann $k/v T$ gegen Eins vernachlässigt werden, d. h. wir merken keine Abweichung vom BOYLE-CHARLESschen Gesetz, während mit abnehmenden v und T auch n, wie es die Erfahrung verlangt, immer kleiner wird. Demnach erhalten wir aus Gleichung (17)

$$p(v - b) = \frac{n_0 m c^2}{3} \left(1 - \frac{k}{v T}\right) \tag{17a}$$

Es ist zu bemerken, daß sowohl b gegen v als auch $k/v T$ gegen Eins klein sein muß, da wir sonst nicht so einfache Funktionen voraussetzen können. Es ist somit die Annahme

[1] Siehe z. B. L. BOLTZMANN, Gasth. **2**. 16. — [2] G. JÄGER, Wien. Ber. **105**. 791.

Digitized by Google

$$p = \frac{n_0 m c^2}{3(v-b)} - \frac{k n_0 m c^2}{3 v^2 T}$$

erlaubt, wobei wir höhere Glieder nicht in Betracht ziehen. c^2/T ist eine konstante Größe; wir können daher

$$\frac{k n_0 m c^2}{3 T} = a$$

setzen und die Gleichung in die Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{18}$$

bringen.

Das ist die berühmte Gleichung von VAN DER WAALS.[1] Man pflegt sie auch die Zustandsgleichung zu nennen, da sie von ihrem Entdecker sowohl auf den gasförmigen, als auf den flüssigen Zustand (siehe Artikel „Dämpfe") angewandt wurde.

Wir wissen, daß diese Gleichung ihre theoretische Bedeutung nur dann behält, wenn wir den Druck p nur bis zu einer gewissen Grenze steigern, damit das Volumen v nicht zu klein wird, so daß die obigen von uns gestellten Bedingungen erfüllt bleiben.

VAN DER WAALS' Zustandsgleichung läßt sich angenähert auf dieselbe Form bringen, welche REGNAULT zur Darstellung der Größe pv anwandte, so daß sich aus den Zahlenwerten der REGNAULTschen Gleichung ohne weiteres die Größen a und b der VAN DER WAALSschen berechnen lassen.

Unsere Gleichung ermöglicht nun, das Gesamtvolumen, welches den Molekeln wirklich zukommt, angenähert zu berechnen, indem ja b das vierfache Volumen der vorhandenen Molekeln bedeutet.

Die Berücksichtigung des Molekularvolumens findet sich schon in der bereits erwähnten Schrift „Hydrodynamica u. s. w." von BERNOULLI. CLAUSIUS[2] erwähnt in richtiger Weise die Ursachen, welche die Abweichungen vom BOYLE-CHARLESschen Gesetz bedingen, ohne sie jedoch mathematisch zu formulieren. HIRN[3] war der erste, welcher eine der VAN DER WAALSschen ähnliche Gleichung aufstellte. Er nimmt an, daß sich das Volumen aus zwei Teilen zusammensetzt, deren einer das Volumen ψ ist, welches die Molekeln einnehmen, so daß das BOYLEsche Gesetz

$$p(V - \psi) = R$$

zu schreiben ist. ψ vertritt also hier die Stelle von b. Während jedoch HIRN ψ für das einfache Volumen der Molekeln hielt, wissen wir, daß es das vierfache bedeutet. Weiter sagt er, daß die Molekeln einander anziehen, was mit der Wirkung eines äußeren Druckes gleichbedeutend ist. Ist die Gesamtwirkung dieser Anziehung R_1, so haben wir anstatt p_1 die Summe $p_1 + R_1$ zu setzen. So erhält er die Gleichung

$$p_1 + R_1 = (p_0 + R_0)\frac{T_1(V_0 - \psi)}{T_0(V_1 - \psi)}.$$

Man sieht, daß dies dieselbe Gleichung, wie die von VAN DER WAALS ist, nur hat dieser R_1 näher bestimmt, indem er es gleich a/v^2 setzt. Daß HIRN R_1 nicht als Konstante ansah, geht schon daraus hervor, daß er behauptet[4], R_1 sei eine inverse Funktion von V_1, d. h. es wird kleiner und zwar sehr rasch, wenn

[1] J. D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität u. s. w. p. 67. — [2] R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. 100. 358. — [3] J. HIRN, Théorie méc. de la chaleur. 2. Aufl. p. 193. 1865. — [4] J. HIRN, Théorie méc. de la chaleur p. 106. 225.

Digitized by Google

$V_1 - \psi$ wächst. Wir sehen, daß damit eigentlich alles gesagt ist, was dann VAN DER WAALS in die Formel

$$R_1 = \frac{a}{v^2}$$

kleidet, indem ja durch die Bemerkung, die Änderung geschehe sehr rasch, gesagt ist, daß sie nicht mit der ersten, sondern mit einer höheren Potenz von $V_1 - \psi$ stattfinden müsse.

Nach VAN DER WAALS[1] ist b das vierfache Volumen der Molekeln. Er gelangt dazu auf folgende Weise. Der Druck eines Gases ist abhängig von der Zahl der Stöße der Molekeln auf die Wand. Diese wiederum von der mittleren Weglänge. Je kleiner also die mittlere Weglänge, desto größer wird der Druck. Berücksichtigt man das Molekularvolumen nicht, so ist die mittlere Weglänge

$$l_1 = \frac{3}{4\,N\pi\sigma^2} \quad .$$

Nehmen wir darauf Rücksicht, so wird der Weg kürzer; denn „wären alle Stöße zentral, so müßte l_1 um den Abstand, den die Zentra der Molekeln im Moment des Stoßes haben, vermindert werden. In diesem Falle wird also

$$l_2 = l_1 - \sigma \quad ,$$

oder

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 - \frac{4\,N\pi\sigma^3}{3} \quad .$$

Berücksichtigt man nun, daß $\frac{1}{2}\sigma$ der Radius der hier kugelförmig gedachten Molekeln ist und

$$N = \frac{n}{v} \quad ,$$

wobei v das äußere Volumen darstellt, und ferner auch $\frac{4}{3}\pi n \sigma^3$ achtmal das Molekularvolumen, so bekommt man

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8\,b_1}{v} \quad ,$$

wobei b_1 das Molekularvolumen bedeutet.

Indessen sind die Stöße nur ausnahmsweise zentral und muß daher l_1 im Mittel um weniger denn σ vermindert werden. Mit welchem Teile von σ dies geschehen muß, können wir aus folgender Betrachtung finden. Im Augenblick des Stoßes liegt der Mittelpunkt der sich bewegenden Molekel auf einer Kugelfläche, beschrieben um den Mittelpunkt der zweiten Molekel mit dem Radius σ. Denken wir uns diese Kugel durch eine Ebene senkrecht auf die Richtung der Bewegung in zwei Halbkugeln geteilt. Die Verkürzung des Weges ist der Abstand, um den der Mittelpunkt beim Stoß von dieser Ebene entfernt ist. Da beim Stoß die Wahrscheinlichkeit, daß der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich groß ist, so haben wir die mittlere Ordinate für gleiche Elemente der Oberfläche zu suchen und nicht, wie man leicht glauben könnte, für gleiche Elemente der Ebene. Wir haben demnach dieselbe Rechnung zu führen, wie für den Schwerpunkt der Hälfte einer kugelförmigen Oberfläche. Ohne weitere Rechnung weiß man, daß dieser auf der halben Höhe des Radius liegt. Somit muß von l_1 der Wert $\frac{1}{2}\sigma$ abgezogen werden. Setzen wir

$$l_1 - \tfrac{1}{2}\sigma = l_3 \quad ,$$

[1] J. D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität u. s. w. p. 54.

Digitized by Google

so ist nunmehr

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4\,b_1}{v} \quad .\text{“}$$

Mit dieser Größe ist p in Gleichung (13) zu multiplizieren, woraus hervorgeht, daß

$$p(v - b) = \frac{n\,m\,c^2}{3} = R\,T$$

ist, wenn wir

$$4\,b_1 = b$$

setzen.

Bezüglich des Gliedes a/v^2 in der Zustandsgleichung gibt van der Waals dieselbe Ursache an wie Hirn, nämlich die Anziehungskräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben. Eine Molekel im Innern des Gases wird davon nicht betroffen, da dort die Anziehung nach allen Richtungen dieselbe ist. Die Kräfte heben sich demnach in ihrer Wirkung auf. Anders ist es bei den Molekeln an der Gefäßwand. Die Kraft, mit welcher eine solche Molekel von den anderen gegen das Innere gezogen wird, muß proportional der Dichte des Gases sein, oder verkehrt proportional dem Volumen v. Ferner ist die Größe, um welche der Druck nach außen vermindert wird, proportional der Zahl der Stöße, also proportional der Dichte oder wiederum verkehrt proportional dem Volumen. Das Resultat ist, daß zu p noch ein innerer Druck von der Größe a/v^2 addiert werden muß, was sodann die Zustandsgleichung ergibt.

Wie schon zu wiederholten Malen erwähnt wurde, gilt auch die van der Waalssche Gleichung nur bis zu einem gewissen Grade des Druckes. Je größer der Druck wird, desto bedeutender wird die Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung. Man hat daher in vielfacher Weise diese Formel zu verbessern gesucht, indem man für das Glied a/v^2 andere Formen wählte, wobei a gleichzeitig als Funktion der Temperatur aufgefaßt wurde, während man für v^2 weniger einfache Funktionen setzte. Doch haben alle diese Formeln keine genügende theoretische Begründung. So leiden z. B. alle an dem Fehler, daß b, welches bei uns als das vierfache Molekularvolumen angesehen wird, in den Gleichungen immer als Konstante auftritt, was ja nur bei mäßig dichten Gasen Berechtigung hat. Es sind daher die Zustandsgleichungen (s. Artikel „Dämpfe“) mehr oder weniger als empirische Gleichungen anzusehen, so daß wir sie an diesem Orte übergehen können.

Für ideale Gase (s. p. 709) fanden wir, daß der Spannungs- und der Ausdehnungskoeffizient ein und dieselbe Größe ist, welche von der Natur des Gases unabhängig ist. Bei konstantem Volumen erhalten wir

$$p_t = p_0(1 + \alpha\,t) \quad ,$$

also

$$\alpha = \frac{p_t - p_0}{p_0\,t} \quad .$$

Nach Gleichung (18) hingegen ist

$$\left(p_t + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T = R_1\,(1 + \alpha\,t)$$

wenn wir

$$R_1 = 273\,R$$

setzen (p. 708). Gleicherweise ist

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_1 \quad .$$

Digitized by Google

Subtrahieren wir beide Gleichungen voneinander, so

$$(p_t - p_0)(v - b) = R_1 \alpha t = \left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)\alpha t \quad ,$$

daher

$$\frac{p_t - p_0}{p_0 t} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)\alpha = \alpha_p \quad ,$$

wenn wir jetzt analog dem früheren α_p den Spannungskoeffizienten des Gases nennen.

Diese von VAN DER WAALS[1] aus seiner Gleichung gezogene Folgerung sagt vor allem, daß der Spannungskoeffizient bei konstantem Volumen von der Temperatur unabhängig ist. Natürlich ist diese Behauptung nur insofern aufrecht zu halten, als a für eine Konstante gehalten werden kann. Wie schon früher erwähnt, ist das jedoch nur teilweise der Fall. CLAUSIUS[2] z. B. nimmt direkt an, daß bei Kohlensäure

$$a = \frac{c}{T}$$

ist, wobei c konstant ist. Doch genügt auch diese Annahme nicht allenthalben (s. Artikel „BOYLE-MARIOTTEsches Gesetz"). Aus der letzten Annahme geht hervor, daß sich mit wachsender Temperatur alle Gase dem idealen Zustand nähern müssen, indem man

$$\frac{a}{p_0 v^2} = 0 \quad ,$$

also

$$\alpha_p = \alpha$$

wird, d. h. der Spannungskoeffizient seinen idealen Wert erreicht.

Innerhalb jener Temperaturintervalle, für welche man a konstant setzen kann, ist natürlich auch α_p bei konstantem Volumen eine konstante Größe, Halten wir das Volumen nicht konstant, so nimmt auch der Spannungskoeffizient verschiedene Werte an. Für jedes Gas ist jedoch

$$\alpha_p > \alpha$$

und zwar um so mehr, je größer a, aber auch je größer p_0, d. h. je dichter das Gas ist. Der Umstand, daß für Wasserstoff die Größe a als verschwindend klein angesehen werden kann, bietet uns ein Mittel, den idealen Spannungskoeffizienten α zu finden (s. a. a. O.).

Nicht so einfach wie der Spannungskoeffizient läßt sich der Ausdehnungskoeffizient α_v behandeln. Derselbe folgt aus der Gleichung

$$\frac{v_t - v_0}{v_0 t} = \alpha_v \quad .$$

Diese Gleichung würde nun sehr kompliziert, sobald wir den Wert von v_t und v_0, wie er sich aus der VAN DER WAALSschen Gleichung ergibt, einführen wollten, indem ja diese Gleichung für v vom dritten Grade ist. Für bestimmte Grenzen der Temperatur und des Druckes lassen sich jedoch Vereinfachungen einführen, so daß die Ausdrücke handlicher werden, und sich die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nachweisen läßt. Für Wasserstoff z. B. wird, da $a = 0$ gesetzt werden kann,

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\alpha \quad ,$$

[1] J. D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität u.s.w. p. 69. — [2] R. CLAUSIUS, Gasth. p. 194.

Digitized by Google

mithin

$$\alpha_v < \alpha_p \quad .$$

Bei anderen Gasen findet das Gegenteil statt.

Wir haben bereits erwähnt, daß VAN DER WAALS, CLAUSIUS u. a. ihre Gleichungen nicht allein, wie es eigentlich von theoretischer Seite gefordert werden sollte, auf den Gaszustand bis zu einer gewissen Druckgrenze angewandt haben, sondern daß sie weiter gegangen sind und gezeigt haben, daß auch das Verhalten der Flüssigkeiten sich ähnlichen Gleichungen unterordnet, so daß man für den flüssigen und gasförmigen Zustand eine gemeinsame Gleichung, die sogenannte Zustandsgleichung, aufstellen kann. Es ist zu bedauern, daß die Zustandsgleichung für den flüssigen Zustand nur empirische und nicht auch theoretische Bedeutung hat, indem wir dann unmittelbar von der kinetischen Theorie der Gase zu jener der Flüssigkeiten übergehen könnten. Man hat aber vorläufig noch vielfach mit unüberwindbaren Hindernissen zu kämpfen, um eine in jeder Hinsicht exakte Theorie für die Zustandsgleichung aufzustellen. Die beiden Hauptursachen davon sind die Berechnung der mittleren Weglänge und die Erforschung der Kräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben.

Wir betrachten vorläufig den flüssigen Zustand ohne jede Rücksicht auf den gasförmigen. In den Flüssigkeiten sind die Moleken nahe aneinander liegend anzunehmen. Die fortschreitende Bewegung wird dadurch bedeutend gehemmt, so daß eine Molekel nur geringe Ortsveränderungen erfährt, während der Hauptanteil der Wärmebewegung in Schwingungen um die Gleichgewichtslage, Drehungen um den Schwerpunkt und intramolekularen Bewegungen besteht, das sind Bewegungen, welche die Atome einer Molekel gegeneinander ausführen. Wegen der kleinen gegenseitigen Entfernung der Molekeln muß in entsprechender Weise die mittlere Weglänge, für welche wir einen mathematischen Ausdruck suchen wollen, sehr klein ausfallen.

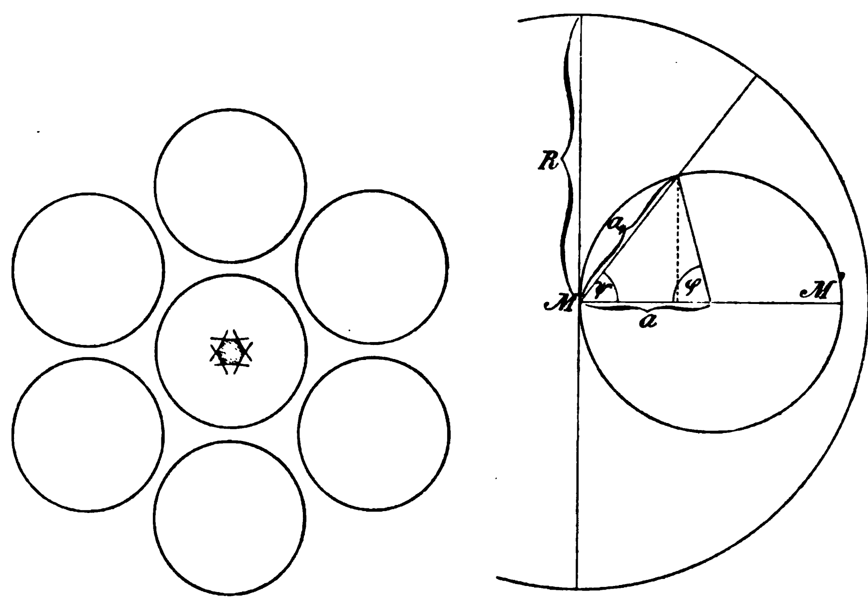
Wir müssen bei der Untersuchung der Flüssigkeiten von vornherein auf eine vollständig genaue Theorie verzichten, uns vielmehr damit begnügen, den flüssigen Zustand in seinen Hauptzügen zu charakterisieren. Haben wir ja doch schon bei der Entwickelung der Theorie für die Abweichungen der Gase vom BOYLE-MARIOTTE-CHARLES-GAY-LUSSACschen Gesetz erfahren müssen, daß wir über eine bestimmte Grenze nicht mehr hinaus können, wollen wir nicht den theoretischen Wert unserer Formeln aufgeben. Indem wir uns dies vor Augen halten, wollen wir die mittlere Weglänge l der Molekeln in einer Flüssigkeit berechnen.[1]

„Vorausgesetzt, die Molekeln seien Kugeln, welche im flüssigen Zustand sehr nahe aneinander liegen, so wird für die Berechnung der mittleren Weglänge nichts geändert, wenn wir annehmen, die in Betracht gezogene Molekel sei bloß ein materieller Punkt, während alle benachbarten Molekeln den doppelten Radius haben. Dies ist natürlich nur geometrisch denkbar, indem sich ja die einzelnen Kugeloberflächen der Nachbarmolekeln dann durchschneiden und nur einen kleinen Raum übrig lassen, innerhalb dessen sich der Punkt bewegen kann. Dieser Raum kann aber durchschnittlich von der Kugelgestalt nicht sehr erheblich abweichen, wie man aus der Zeichung (Figur 119) ersieht, die einen Querschnitt des Molekelsystems veranschaulicht. In derselben ist der schraffierte Teil der für die Bewegung des Punktes freie Raum. Wir suchen deshalb die mittlere Weglänge eines Punktes in einer Kugel, welche diesem Raume eingeschrieben ist. Dieselbe ist gleich der Summe sämtlicher Wege, welche der Punkt von einem bestimmten Punkte der Kugelfläche zu allen übrigen Punkten derselben zurücklegen kann, dividiert durch die Zahl dieser Wege.“ Letztere müssen nach allen Richtungen gegen das Innere der Kugel gleichmäßig verteilt sein. „Ist

[1] Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. **102**. 257.

Digitized by Google

daher M (Figur 120) der Punkt, für welchen wir den mittleren Weg, den er in der Kugel vom Radius a zurücklegen wird, berechnen wollen, so haben wir sämtliche a_1 zu addieren und durch die Zahl derselben zu dividieren. Denken wir uns nun, von M ausgehend, sämtliche möglichen Richtungen gezeichnet, so



Figur 119. Figur 120.

müssen dieselben im Raume gleichmäßig verteilt sein, mithin die Oberfläche einer Kugel, welche wir um M als Mittelpunkt schlagen, in gleichmäßig verteilten Punkten treffen. Der Radius dieser Kugel sei R. MM' sei ein Durchmesser der anderen Kugel. Der Winkel ψ, welchen eine beliebige Bewegungsrichtung mit MM' einschließt, steht dann mit dem Winkel φ in der Beziehung

$$2\psi + \varphi = \pi \quad .$$

Nennen wir die Zahl der Radien, welche die Flächeneinheit der Kugelfläche vom Radius R treffen, N_1, so ist die Gesamtzahl der in Betracht kommenden Radien

$$2\pi R^2 N_1 \quad .$$

Die Zahl der Radien, welchen ein bestimmtes a_1 entspricht, ist sodann durch

$$2\pi R^2 N_1 \sin\psi\, d\psi \quad ,$$

die Summe aller Weglängen a_1 mithin durch

$$2\pi R^2 a_1 N_1 \sin\psi\, d\psi = 4\pi R^2 a N_1 \cos\psi \sin\psi\, d\psi$$

gegeben, indem nämlich

$$a_1 \sin\psi = a \sin\varphi \quad ,$$

also

$$a_1 = a \frac{\sin\varphi}{\sin\psi} = a \cdot \frac{\sin 2\psi}{\sin\psi} = 2a\cos\psi$$

ist. Integrieren wir obigen Ausdruck von 0 bis $\pi/2$, so erhalten wir die Summe aller möglichen Wege, welche, durch $2\pi R^2 N_1$ dividiert, den mittleren Weg ergibt. Wir erhalten mithin

Digitized by Google

$$l = \frac{4\pi R^2 a N_1 \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\psi \sin\psi \, d\psi}{2\pi R^2 N_1} = 2a \left[\frac{\sin^2\psi}{2}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} = a \quad .$$

Beachten wir nun, daß alle Molekeln in Bewegung sind und führen wir dementsprechend, wie wir es schon früher (p. 696) gelernt haben, die mittlere relative Geschwindigkeit der Molekeln gegeneinander, deren Wert $\frac{4}{3}c$ ist, ein, so ergibt sich

$$l = \tfrac{3}{4} a \quad ,$$

wobei c die für alle Molekeln als gleich angenommene absolute Geschwindigkeit der progressiven Bewegung sein soll.

„Nun ist aber, wie man unmittelbar aus der Zeichnung ersieht,

$$a = d - 2r \quad ,$$

wenn d die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln und r der Radius derselben ist." Daher ist

$$(19) \qquad l = \frac{3}{4}(d - 2r) = \frac{3}{4} d \left(1 - \frac{2r}{d}\right) = \frac{3}{4} d \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right) \quad ,$$

wenn b das Volumen ist, welches die Molekeln tatsächlich mit Materie ausfüllen, v jenes, welches ihnen überhaupt zur Verfügung steht, da dann

$$\frac{(2r)^3}{d^3} = \frac{b}{v} \quad .$$

Analog dem Vorgehen, welches wir für die Berechnung des Gasdruckes befolgt haben, wollen wir jetzt einen Ausdruck für die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur der Flüssigkeiten suchen. Die Zahl der Zusammenstöße, welche eine Molekel in der Sekunde erfährt, ist c/l. Denken wir uns wiederum die Molekel als Punkt, so haben wir erfahren, daß ihr zur Bewegung ein Kugelraum vom Radius a zur Verfügung steht. Die Fläche dieser Kugel ist demnach $4\pi a^2$, und wenn n Molekeln im Volumen v vorhanden sind, so ist $4\pi a^2 n$ die Gesamtfläche, auf welche unser Punkt treffen kann. Die Zahl der Stöße auf die Flächeneinheit verhält sich daher zur Gesamtzahl der Stöße wie Eins zur Gesamtfläche. Also ist die Zahl der Stöße einer Molekel auf die Flächeneinheit in der Sekunde

$$\frac{c}{4\pi a^2 n l} \quad .$$

Wir wissen bereits (s. p. 706), daß jeder Stoß im Mittel eine Bewegungsgröße mc an die gestoßene Wand abgibt, daß daher der Gesamtdruck der n Molekeln auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{n m c^2}{4\pi a^2 n l}$$

sein wird. Nun ist aber

$$l = \tfrac{3}{4} a \quad ,$$

daher

$$p = \frac{m c^2}{3\pi a^3} \quad .$$

Es handelt sich uns jetzt darum, für a einen entsprechenden Ausdruck zu finden. Wir wissen bereits, daß

$$a = d - 2r \quad ,$$

Digitized by Google

also

$$\frac{d}{2} = r + \frac{a}{2} \quad .$$

Wenn jede Molekel als Radius anstatt r die Größe $d/2$, d. h. die halbe mittlere Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarten Molekeln hätte, so würden unsere Molekeln das Volumen v gerade ausfüllen, da sich dann ihre Oberflächen berühren würden. Es ist daher

$$\frac{4\pi}{3}\left(r + \frac{a}{2}\right)^3 n = \frac{4\pi n r^3}{3} + 2\pi n r^2 a = v \quad .$$

Die übrigen Glieder wollen wir vernachlässigen, da wir $a/2$ gegen r als klein annahmen. Setzen wir

$$\frac{4\pi n r^3}{3} = b \quad ,$$

so

$$2\pi n r^2 a = v - b$$

und

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{4\pi n}} \quad ,$$

also

$$a^3 = \left(\frac{v - b}{2\pi n r^2}\right)^3 = \frac{2(v - b)^3}{9\pi n b^2}$$

und daher

$$p = \frac{m c^2}{3\pi a^3} = \frac{3 b^2 n m c^2}{2(v - b)^3} \quad . \tag{20}$$

Es unterscheidet sich also die Gleichung (20) für Flüssigkeiten wesentlich von der entsprechenden Gleichung (17) für die Gase

$$p(v - b) = \frac{n m c^2}{3} \quad .$$

Natürlich genügt Gleichung (20) den Tatsachen noch nicht, da wir die Kräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, nicht in Betracht gezogen haben. Dieselben spielen hier genau dieselbe Rolle wie bei den Gasen; sie erzeugen den sogenannten inneren Druck P, den wir in Gleichung (20) noch zum äußeren Druck p hinzufügen müssen. Wir erhalten somit

$$(p + P) = \frac{3 b^2 n m c^2}{2(v - b)^3} \quad . \tag{21}$$

Wir wollen im folgenden die Größe des inneren Druckes berechnen. Nach STEFAN[1] kann man die Grundgleichung der Hydrostatik (s. diesen Artikel) in die Form

$$dp = \varrho S ds$$

bringen. „dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung von ds wirkende Kraft. Bezieht man die Gleichung auf eine endliche Strecke zwischen zwei Punkten M_1 und M_2, in welchen der Druck die Werte p_1 und p_2 hat, so verwandelt sich dieselbe unter der Voraussetzung, daß ϱ konstant ist, in

$$p_2 - p_1 = \varrho A \quad ,$$

[1] J. STEFAN, WIED. Ann. 22. 658.

Digitized by Google

und bedeutet A die Arbeit, welche die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte bei der Überführung der Masseneinheit aus dem Punkte M_1 in den Punkt M_2 leisten. Liegt M_1 in der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit, M_2 im Innern derselben, so ist, wenn von äußeren Kräften abgesehen wird, A die Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die Masseneinheit aus der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit versetzt wird, oder auch die Arbeit, welche aufgewendet werden muß, wenn die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche gebracht wird." In dieser Bedeutung wollen wir A künftig gebrauchen.

Ist a die Arbeit, welche geleistet werden muß, um eine Molekel aus dem Inneren in die Oberfläche zu bringen, so ändert sich a mit der Temperatur proportional A, wenn wir, was für genügend niedrige Temperaturen erlaubt ist, die Änderung von ϱ vernachlässigen. a ist aber auch proportional der Kapillaritätskonstanten, d. i. jener Arbeit, welche notwendig ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um die Flächeneinheit zu vergrößern.[1] Daher ist

$$a = a_0(1 - \varepsilon t) \quad \text{und} \quad A = A_0(1 - \varepsilon t) \quad ,$$

wenn wir mit ε den Temperaturkoeffizienten der Kapillaritäskonstanten, mit a_0 und A_0 die entsprechenden Werte für die Temperatur 0° bezeichnen.

Ist der äußere Druck p_1, unter welchem die Flüssigkeit steht, wie es gewöhnlich der Fall ist, klein, so können wir p_1 gegen p_2 vernachlässigen und erhalten dann für den inneren Druck

$$P = \varrho A_0 (1 - \varepsilon t) = P_0(1 - \varepsilon t) \quad .$$

Auf Grund der berechtigten Vernachlässigung wird dann Gleichung (21)

$$P_0(1 - \varepsilon t) = \frac{3 b^2 n m c^2}{2(v - b)^3} = \frac{C(1 + \alpha t)}{(v - b)^3} \quad ,$$

wenn wir

$$C = \frac{3 b^2 n m c_0^2}{2}$$

setzen. Daraus folgt

$$(v - b)^3 = \frac{C}{P_0} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 - \varepsilon t} \quad .$$

Diese Gleichung gibt uns die Beziehung zwischen dem Volumen und der Temperatur einer Flüssigkeit, sie lehrt uns gleichzeitig das Molekularvolumen b und den inneren Druck P kennen, da wir ja die Größe $n m c_0^2$ aus dem BOYLE-MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz erhalten, wenn wir entsprechend der Regel von AVOGADRO $n m$ gleich dem Molekulargewicht der Flüssigkeit nehmen.

Tatsächlich schließt sich unsere Gleichung, was die Beziehung zwischen Volumen und Temperatur der Flüssigkeiten betrifft, soweit es die gemachten Vernachlässigungen erwarten lassen, den Beobachtungen an. Auch für die Größe des inneren Druckes erhalten wir Werte, welche zwar kleiner als die VAN DER WAALSschen sind, aber in der Größenordnung mit diesen übereinstimmen. — Dieser fand, indem er seine Zustandsgleichung unmittelbar auf Flüssigkeiten bezog, als inneren Druck a/v^2 für Äther 1310 Atmosphären, für Alkohol 2330 bezw. 2050, für Schwefelkohlenstoff 2975 Atmosphären.[2]

Nennen wir den Kompressionskoeffizienten einer Flüssigkeit (siehe Artikel „Hydrostatik") $\varkappa$, so ist

$$v = v'(1 - \varkappa p) \quad ,$$

unter v und v' wiederum die entsprechenden Flüssigkeitsvolumina und unter p den Druck verstanden. Aus Gleichung (21) erhalten wir

[1] Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. **99**. 867; **101**. 920. — [2] J. D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität u. s. w., p. 112.

Digitized by Google

$$(v - b)^3 = \frac{3\,b^2\,n\,m\,c^2}{2\,(p + P)} = \frac{3\,b^2\,n\,m\,c^2}{2\,P\left(1 + \frac{p}{P}\right)} = \frac{3\,b^2\,n\,m\,c^2}{2\,P}\left(1 - \frac{p}{P}\right) ,$$

also

$$v - b = \sqrt[3]{\frac{3\,b^2\,n\,m\,c^2}{2\,P}}\left(1 - \frac{p}{3\,P}\right) ,$$

indem p gegen P eine sehr kleine Größe ist, so daß alle Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Nach dieser Gleichung ist nun

$$v' = b + \sqrt[3]{\frac{3\,b^2\,n\,m\,c^2}{2\,P}} .$$

Wir können daher schreiben

$$v = v'\left(1 - \frac{\sqrt[3]{\frac{3\,b^2\,n\,m\,c^2}{2\,P}}}{3\,P\,v'}\,p\right) = v'\left(1 - \frac{v' - b}{3\,P\,v'}\,p\right) ,$$

woraus

$$\varkappa = \frac{v' - b}{3\,P\,v'} \tag{22}$$

und

$$P = \frac{v' - b}{3\,\varkappa\,v'}$$

folgt. Da aber v und v' nur wenig voneinander verschieden sind, so ist es erlaubt,

$$P = \frac{v - b}{3\,\varkappa\,v}$$

zu setzen. Auch nach dieser Formel erhalten wir für den inneren Druck Werte, welche sich der Größenordnung nach mit jenen der früheren Methoden vollständig decken.

Wir wissen (siehe p. 720), daß

$$P = P_0 (1 - \varepsilon\,t)$$

ist, weshalb wir nach Gleichung (22)

$$\varkappa = \frac{v - b}{3\,v\,P_0\,(1 - \varepsilon\,t)}$$

setzen können. Da $v - b$ mit zunehmender Temperatur wächst, ferner ε immer positiv ist, so folgt daraus, wie es auch tatsächlich der Fall ist, daß $\varkappa$ mit wachsender Temperatur sehr rasch zunimmt.

Weiteres über die kinetische Theorie der Flüssigkeiten werden wir später bei den entsprechenden einschlägigen Kapiteln der Theorie der Gase kennen lernen.

Anm. Zur Literatur obigen Gegenstandes sei noch angeführt: O. E. Meyer, De gasorum theoria, Vratisl. 1866. — J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) **35.** 195. 1868. — L. Pfaundler, Wien. Ber. (2) **63.** 159—169; Pogg. Ann. **144.** 428—438. 1871. — V. v. Lang, Wien. Ber. **64.** 485. 1871; Pogg. Ann. **145.** 290. — A. Naumann, Lieb. Ann. Spl. **7.** 339—348; Ber. d. chem. Ges. **2.** 690—693. 1870; **3.** 862—867; **4.** 22—25. 270—273; Phil. Mag. (4) **39.** 317—320. 1870. — J. Thomson, Ber. d. chem. Ges. **3.** 828—830. 949—955; **4.** 183 bis 186. 395—596. 1870. — Zöpfritz, Lieb. Ann. Spl. **7.** 348—354; **154.** 135—137. 1870. — Lothar Meyer, Ber. d. chem. Ges. **4.** 25—32. 1870. — R. A. Mees, ibid. **4.** 196—199. 842. 1870. — Fr. Mohr, ibid. **4.** 78—84. 491—501. 1870. — Blaserna, ibid. **4.** 413. 1870. — D. J. Korteweg, Arch. néerl. **12.** 254—261. 1877; Wied. Ann. **12.** 136—146. 1881; Nat. **45.** 277. 1892. — H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12.** 127—136. 660—661. 1881. — E. H. Amagat, C. R. **94.** 847—851. 1882. — G. Krebs, Wied. Ann. **22.** 295—303.

Digitized by Google

1884. — L. Boltzmann, Wien. Ber. **94.** (2) 613—643. 891—918; Phil. Mag. (5) **23.** 305 bis 333. 1887. — A. Violi, Rom. Acc. L. Rend. (4) **4.** [1] 285—292. 310—324. 462—470. 513—520. — G. B. Tait, Phil. Mag. (5) **23.** 433—434; Trans. Roy. Soc. Edinb. **36.** 257 bis 272. 1891. — C. J. Kool, Arch. de Genève **27.** 474—476; **28.** 72—74. 1892. — F. Richarz, Wied. Ann. **48.** 467—492. 1893. — N. N. Pirogow, Ztschr. f. Math. u. Phys. **37.** 257—290. 1892. — L. Natanson, Arch. des sciences phys. et nat. (3) **28.** 112—122. 1892. — A. Leray, Ann. Chim. Phys. (6) **25.** 89. — L. Boltzmann, Wien. Ber. **105.** 695. — L. Boltzmann u. H. Mache, Wied. Ann. **68.** 350. — M. Reinganum, Drudes Ann. **6.** 533. — G. Jäger, Wien. Ber. **101.** 1675; **105.** 15. 791. — G. Mie, Drudes Ann. **11.** 657. — Siehe ferner das Kapitel: „Eigenschaften der Molekeln".

Spezifische Wärme.

Indem wir unter der in einem Körper enthaltenen Wärmemenge nichts anderes als die Summe der Energien seiner kleinsten Teilchen verstehen, können wir uns nach der kinetischen Theorie ohne weiteres über die in einem Gase vorhandene Wärmemenge eine Vorstellung machen. Betrachten wir die Masseneinheit des Gases, so wird in der Gleichung (13)

$$n m = 1 \quad ,$$

daher

$$p v = \frac{c^2}{3} \quad ,$$

mithin die gesamte im Gase enthaltene kinetische Energie

$$\frac{c^2}{2} = \frac{3}{2} p v \quad .$$

Nun ist aber (p. 708)

$$\frac{c^2}{2} = \frac{c_0^2}{2}(1 + \alpha t) \quad ,$$

wenn $c_0^2/2$ die kinetische Energie bei der Gefriertemperatur des Wassers ist. Mithin ist

$$\frac{c_0^2 \alpha}{2}$$

jene Energiemenge, um welche die gesamte kinetische Energie des Gases bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 C zunimmt. Lassen wir dabei das Volumen v konstant, so entspricht diese Energiemenge der zugeführten Wärmemenge, indem letztere lediglich zur Energieerhöhung des Gases verwendet wird. Das ist aber nichts anderes, als die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen. Dieselbe ist demnach

$$\gamma = \frac{c_0^2 \alpha}{2 A} = J \alpha \frac{c_0^2}{2} \quad .$$

wenn wir das mechanische Wärmeäquivalent mit A und den reziproken Wert davon, d. i. das kalorische Arbeitsäquivalent, mit J bezeichnen (siehe Artikel „Mechanische Wärmetheorie"). Dieses Resultat fand auf ähnlichem Wege schon Joule.[1]

Führen wir unserem Gase Wärme zu und lassen dabei den Druck konstant, so erhalten wir für das Volumen

$$v = v_0(1 + \alpha t) \quad .$$

[1] P. Joule, Phil. Mag. (4) **14.** 215.

Digitized by Google

Die Zunahme des Volumens für 1° Temperaturerhöhung ist demnach $v_0 \alpha$. Dabei hat das Gas den äußeren Druck p, unter welchem es steht, zu überwinden, infolgedessen die Arbeit

$$p v_0 \alpha$$

zu leisten. Wenn wir demnach die Temperatur der Masseneinheit Gas unter konstantem Drucke um 1° erhöhen, so haben wir nicht nur die Wärmemenge

$$\gamma = J \alpha \frac{c_0^2}{2} \quad ,$$

sondern auch noch die Wärmemenge

$$J p v_0 \alpha$$

zuzuführen. Die gesamte zugeführte Wärmemenge ist also

$$\Gamma = J \alpha \frac{c_0^2}{2} + J p v_0 \alpha = J \alpha \frac{c_0^2}{2} + J \alpha \frac{c_0^2}{3} = \frac{5}{3} J \alpha \frac{c_0^2}{2} \quad ,$$

indem ja

$$p v_0 = \frac{c_0^2}{3}$$

ist. Daraus folgt für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = \frac{5}{3} \quad .$$

Da nun für zwei verschiedene Gase (s. p. 708) bei derselben Temperatur

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2}$$

ist, so heißt das: Im gasförmigen Zustand hat eine jede Molekel dieselbe spezifische Wärme. Infolge der Regel von AVOGADRO können wir dies auch so ausdrücken: Die Wärmekapazitäten der Gase sind verkehrt proportional den Molekulargewichten, oder: Bezogen auf gleiche Volumina ist für alle Gase die spezifische Wärme gleich. Es ist das ein Analogon zum DULONG-PETITschen Gesetz, welches für feste Körper aussagt, daß für alle Atome die spezifische Wärme dieselbe sei (s. Artikel „Spezifische Wärme"). Um jedoch etwaigen Mißverständnissen vorzubeugen, sei gleich hier erwähnt, daß das bisher Gesagte nur bei jenen Gasen gültig sei, deren Molekeln keine andere Bewegungsform als die fortschreitende besitzen. Solche Molekeln nennen wir dann einatomige Molekeln, wie sie sich z. B. im Dampfe des Quecksilbers, des Kadmiums, Argons und Heliums vorfinden.

Darum hat auch CLAUSIUS[1] einen Unterschied zwischen der Gesamtenergie H und der Energie der fortschreitenden Bewegung K der Molekeln gemacht. Molekeln nämlich, welche aus mehr als einem Atom bestehen, besitzen neben der Energie der fortschreitenden Bewegung noch jene, welche ihren Sitz in der Rotation der Atome um den gemeinsamen Schwerpunkt und Schwingungen gegen denselben hat. Wenn wir daher alles auf die Masseneinheit des Gases beziehen, so müssen wir

$$K = J \alpha \frac{c_0^2}{2} \quad ,$$

hingegen

$$\gamma = \frac{J \alpha c_0^2}{2} + k = H$$

[1] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. 100. 377.

Digitized by Google

setzen, wobei k jener Betrag der spezifischen Wärme ist, welcher von der Energie der Atome infolge der Schwingungen gegeneinander und der Rotation der Molekeln herrührt. Es ist dann weiter

$$\Gamma = \gamma + Jp v_0 \alpha = \frac{5}{3} \cdot \frac{J \alpha c_0^2}{2} + k \quad .$$

Aus diesen Gleichungen findet man leicht

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{\Gamma}{\gamma} - 1\right) \quad . \tag{23}$$

Beziehen wir die spezifische Wärme anstatt auf die Gewichtseinheit auf die Volumeneinheit und nennen wir sie, entsprechend dem früheren Γ_1 bezüglich γ_1, so folgt

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Gamma_1 - \gamma_1}{\gamma_1} \quad .$$

Da nun alle Gase denselben Ausdehnungskoeffizienten haben, und sich die beiden spezifischen Wärmen nur um die in Wärmemaß ausgedrückte äußere Arbeit unterscheiden, welche die Gase bei konstantem Drucke infolge der Temperaturerhöhung um 1^0 zu leisten haben, so ist $\Gamma_1 - \gamma_1$ für alle Gase ein und dieselbe Größe. Mithin „ist das Verhältnis K/H der nach der Volumeneinheit gerechneten wahren spezifischen Wärme der Gase umgekehrt proportional", wenn wir unter der wahren spezifischen Wärme jene bei konstantem Volumen verstehen.

Schreiben wir die Gleichung (23) in der Form

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = 1 + \frac{2}{3}\frac{K}{H}$$

und überlegen wir, daß K/H zwischen Null und Eins liegen muß, so folgt

$$1 < \frac{\Gamma}{\gamma} < \frac{5}{3} \quad .$$

Diese Folgerung hat sich tatsächlich in allen Fällen bestätigt. Den größten Wert, d. i. $\frac{5}{3}$ erhält Γ/γ, wie bereits nachgewiesen wurde, für einatomige Molekeln, da für dieselben

$$K = H$$

wird. Für zweiatomige Molekeln ergibt die Beobachtung (s. Artikel „Spezifische Wärme der Gase") für Γ/γ Werte, welche wenig von 1,4 abweichen. Für drei- und mehratomige Molekeln lassen sich keine Gesetzmäßigkeiten mehr erkennen.

Es ist natürlich nicht schwer, die relative Energiemenge zu bestimmen, welche einem Atom zukommt, indem man K von H subtrahiert und durch die Zahl der Atome einer Molekel dividiert. Man fand so z. B., daß die Energie eines Atoms immer kleiner als die Energie der fortschreitenden Bewegung einer Molekel ist.

Der Umstand, daß für Gase mit zweiatomigen Molekeln das Verhältnis der spezifischen Wärmen eine ziemlich konstante Größe ist, war verlockend, dieses Verhältnis theoretisch zu begründen. Wir wollen darauf verzichten, die dahingehenden Untersuchungen wiederzugeben, indem ja hier doch Theorie und Beobachtung nur mangelhaft oder gar nicht übereinstimmen, und die verschiedenen Theorien in der Regel sehr gezwungen sind. Es genüge daher bezüglich des Näheren auf folgende Arbeiten hinzuweisen:

L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) **63.** 397. 1871. — Otto Pilling, Über die Beziehungen der Wärmekapazität der Gase zu den zwischen Atomen wirkenden Kräften. Jena 1876. —

Digitized by Google

H. F. EDDY, Soc. Proc. Ohio Mech. Inst. 1883. p. 26—43. — A. VIOLI, Atti R. dei Lincei (3) Trans. **7.** 112—119. 1883. — G. DE FRANCHIS, Atti R. Acc. dei Lincei (4) **1.** 203—210. 331—335. 371—374. 1885. — CHARLES V. BURTON, Phil. Mag. (5) **24.** 166—167. 1887. — F. RICHARZ, WIED. Ann. **48.** 467.

Dissoziation.

Haben wir ein Gas mit mehratomigen Molekeln, so setzt sich die Energie einer Molekel, wie wir bereits wissen, aus der Energie der fortschreitenden Bewegung, jener der Rotation der Molekeln, und der Atomenergie zusammen, wenn wir unter letzterer jene Energie verstehen, welche aus der schwingenden Bewegung der Atome von und gegen den Schwerpunkt der Molekel resultiert. Jeder Teil der Energie wächst mit der Temperatur. Folglich müssen die Atome infolge der wachsenden Rotation eine immer größere Fliehkraft, infolge der Bewegung gegen den gemeinsamen Schwerpunkt eine immer größere Lockerung in ihrem Zusammenhalt erlangen, da wir die Kräfte, welche die Atome in der Molekel zusammenhalten, nicht als unendlich groß ansehen können. Demnach muß mit steigender Temperatur schließlich der Fall eintreten, daß der Zusammenhalt der Atome vollständig aufgehoben wird, daß sich die Molekel zerlegt. Wenn wir also die Temperatur eines Gases mit mehratomigen Molekeln immer mehr steigern, so wird sich infolge des Verteilungsgesetzes der Geschwindigkeiten ein immer größerer Teil der Gasmolekeln zerlegen. Es wird die Zahl der freien Molekeln eine immer größere werden, was zur Folge hat, daß der Druck des Gases in rascherem Maße wachsen muß, als es das BOYLE-MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz erwarten läßt. Es läßt sich an vielen Gasen ferner nachweisen, daß eine derartige Zerlegung der Molekeln nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Drucke, unter welchem sich das Gas befindet, abhängig ist. Dieser Einfluß ist derart, daß sich eine Molekel um so leichter zerlegt, je geringer der Druck ist. Es haben daher die Stöße, welche eine Molekel von den anderen erfährt, eine zusammenhaltende Wirkung für die Atome, die natürlich um so größer ist, je zahlreicher die Stöße erfolgen, d. h. je dichter das Gas ist. Man pflegt diese Erscheinung der Zerlegung von Gasmolekeln mit dem Namen „Dissoziation der Gase“ zu belegen (s. Artikel „Dämpfe“). Wie aus dem früheren hervorgeht, muß die kinetische Theorie vollständigen Aufschluß über den Vorgang der Dissoziation geben können.

In der allgemeinsten und ausführlichsten Form hat die Theorie der Dissoziation L. BOLTZMANN[1] entwickelt. Derselbe geht von der Ansicht aus, daß die zu einer Molekel gehörigen Atome als nicht dissoziiert anzusehen sind, sobald der Raum, innerhalb dessen sie sich befinden, eine bestimmte Größe nicht überschreitet. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher dies stattfindet, läßt sich unter Zuziehung der Geschwindigkeit und der chemischen Anziehung der Molekeln berechnen, woraus dann der Grad der Dissoziation hergeleitet werden kann.

L. NATANSON[2] geht folgendermaßen vor: „Die Bedingungen dafür, daß ein Molekül entsteht, wenn zwei Atome zusammentreffen, wird, je nach den über die gegenseitige Einwirkung der Atome angenommenen Voraussetzungen, sehr verschieden sein. Als Hypothese (α) wollen wir jene Annahme bezeichnen, woraus sich in bezug auf den Verlauf eines Zusammenstoßes zweier Atome zwei entgegengesetzte Fälle ergeben: entweder ist der Zusammenstoß ein „assoziierender“ (die Bewegung wird in eine stationäre umgewandelt, ein Molekül wird gebildet) oder ein „normaler“ (die Atome gehen sogleich und von selbst auseinander), wie solche von den Molekülen gewöhnlicher Gase beständig ausgeführt werden. Mit dieser Hypothese (α) müssen wir natürlich zugleich annehmen, daß ein Molekül, welches einmal entstanden ist, nicht von selbst zerfallen kann, daß dies nur durch

[1] L. BOLTZMANN, WIED. Ann. **32.** 39. — [2] L. NATANSON, ibid. **38.** 288.

Digitized by Google

äußere Einwirkung geschehen kann. Als Hypothese (β) wollen wir dagegen jede Annahme bezeichnen, wonach der obige Unterschied fehlt: zwei zusammentreffende Atome gehen immer über kurz oder lang von selbst auseinander. Es kann nur der Zeitraum, während dessen sie ein System bilden, je nach den Umständen der Bewegung verschieden groß ausfallen. Alsdann ist zwischen einem Zusammenstoß und der Bildung eines Moleküls keine scharfe Grenze vorhanden: während der Zeitdauer des Zusammenstoßes bilden eben die Atome ein Molekül. Dann ist jeder Zusammenstoß ein assoziierender, jedes Molekül muß eine gewisse Zeit existieren und dann von selbst zerfallen". Wir sehen, daß die Hypothese (β) nur in anderen Worten die Ansicht Boltzmanns wiedergibt. Beide Hypothesen kleidet Natanson in mathematische Formeln, gelangt jedoch für die Abhängigkeit der Dissoziation von der Temperatur zu solch verwickelten Ausdrücken, daß es einen nicht abzusehenden Zeitaufwand kosten würde, die Formeln an einem Beispiel zu verifizieren. Er begnügt sich deshalb auch damit, für die extremen Fälle einer sehr niedrigen und einer sehr hohen Temperatur zu zeigen, daß in dem einen Falle keine, im anderen vollständige Dissoziation eintritt.

Wenn wir daher eine praktisch brauchbare Theorie haben wollen, so bleibt uns wiederum nichts anderes übrig, als zugunsten der Einfachheit auf die vollkommene Strenge zu verzichten. Zu dem Zwecke wollen wir von folgender Überlegung ausgehen.[1] Wir nehmen an, daß die Dissoziation einer Molekel an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden ist. Sobald also die kinetische Energie einer Molekel eine gewisse Größe übersteigt, wird sie in ihre Teilmolekeln zerfallen. Nach dem Zerfall wird jedoch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung einer jeden Teilmolekel kleiner sein als jene der undissoziierten Molekel, oder was dasselbe ist, nach der Dissoziation wird sich im allgemeinen die Teilmolekel auf einer niedrigeren Temperatur als der Dissoziationstemperatur befinden. Um daher das Gas auf konstanter Temperatur zu erhalten, ist es notwendig, eine gewisse Wärmemenge zuzuführen, welche man die Dissoziationswärme nennt.

Sollen sich die dissoziierten Molekeln wieder zu ursprünglichen vereinigen, so muß ihnen die Dissoziationswärme erst entzogen, d. h. ihre Temperatur muß erst um eine ganz bestimmte Größe herabgesetzt werden. So oft also in einem teilweise dissoziierten Gase eine undissoziierte Molekel die Dissoziationstemperatur erreicht, wird sie sich in ihre Teilmolekeln zerlegen, und so oft die Teilmolekeln bei der entsprechend niedrigeren Temperatur zusammentreffen, werden sie sich zu einer Molekel vereinigen. Treffen bei einer bestimmten mittleren Temperatur des Gases beide Fälle während derselben Zeit gleich oft ein, so haben wir einen stationären Zustand, und es ist damit der Grad der Dissoziation bei der bewußten Temperatur definiert.

Wir wollen die Zahl der nicht dissoziierten Molekeln, welche in der Masseneinheit des Gases enthalten sind, N_1 nennen. Die Zahl der dissoziierten sei im nicht dissoziierten Zustand N_2. Zerlegt sich also bei der Dissoziation jede Molekel in zwei neue (nur diesen Fall wollen wir untersuchen), so ist die Gesamtzahl der in der Masseneinheit des teilweise zerlegten Gases vorhandenen freien Molekeln

$$N_1 + 2N_2 \quad .$$

Wir setzen nun weiter voraus, daß die Teilmolekeln untereinander gleichartig seien, wie es etwa bei der Untersalpetersäure, dem Joddampfe und vielen anderen Gasen der Fall ist.

Hat das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten für ideale Gase seine Gültigkeit, so muß es angenähert auch für gewöhnliche Gase gelten. Deshalb wollen wir es auch ohne weiteres als gültig in unsere Rechnung ein-

[1] Siehe G. Jäger, Wien. Ber. **100**. 1183. 1891; (2) **104**. 671—679. 1895.

Digitized by Google

führen. Nach demselben ist von N Molekeln die Zahl derjenigen, welche sich mit einer zwischen c und $c + dc$ liegenden Geschwindigkeit bewegen,

$$\nu = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\,\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

[siehe den Ausdruck (3), p. 691]. Wir setzen hier für das sich in der usprünglichen Formel befindliche α den Buchstaben γ, weil wir im späteren unter α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase verstehen wollen.

Ist die mittlere Geschwindigkeit einer Molekel $\bar{c}$, die mittlere Weglänge l, so ist $\bar{c}/l$ die Zahl der Zusammenstöße einer, $N\bar{c}/l$ die sämtlicher Molekeln. Es erlangen daher in der Sekunde

$$\frac{4N\bar{c}}{\sqrt{\pi}\,l\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

Molekeln eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$. Ist die Geschwindigkeit, welche der Dissoziationstemperatur entspricht, c_1, so werden alle Molekeln, für welche

$$c > c_1$$

ist, sich zerlegen. Der zuletzt gefundene Ausdruck gibt daher auch die Zahl der Molekeln von entsprechender Geschwindigkeit an, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen.

Wir hatten mehrmals schon Gelegenheit, darauf hinzuweisen, daß es für alle Resultate, welche nur einen Mittelwert der Geschwindigkeit enthalten, von keinem erheblichen Einfluß ist, ob wir von vornherein allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit zuschreiben, oder das MAXWELLsche Verteilungsgesetz annehmen. Diesmal wollen wir den entgegengesetzten Weg einschlagen und in unsere Formel anstatt der mittleren Geschwindigkeit $\bar{c}$ die wirkliche c einsetzen. Führen wir noch die neue Veränderliche

$$x = \frac{c}{\gamma}$$

ein, so erhalten wir für obigen Ausdruck

$$\frac{4N\gamma}{\sqrt{\pi}\,l} x^3 e^{-x^2} dx \quad .$$

Wir haben bereits (p. 725) erwähnt, daß die Dissoziation auch von der Dichte des Gases abhängt; denn wenn wir auch annehmen müssen, daß bei einem genügend starken Stoße eine undissoziierte Molekel zerfällt, so kann dieser Zerfall durch nachfolgende Stöße verhindert werden, und zwar um so sicherer, je rascher die Stöße aufeinander folgen, d. h. je kleiner die mittlere Weglänge l ist. Wir wollen dies dadurch in Rechnung ziehen, daß wir die Zahl der sich zerlegenden Molekeln der Weglänge l proportional setzen. Es wird dann unsere Formel für die Zahl der in der Zeiteinheit dissoziierten Molekeln

$$\frac{4aN\gamma}{\sqrt{\pi}} x^3 e^{-x^2} dx \quad ,$$

wobei a der entsprechende Proportionalitätsfaktor ist.

Entspricht der Dissoziationstemperatur die Geschwindigkeit x_1, so ergibt sich für die Zahl sämtlicher Molekeln, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen

$$\frac{4aN_1\gamma}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{2aN_1\gamma}{\sqrt{\pi}} (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2} \quad . \tag{24}$$

Digitized by Google

Wir haben nach der obigen Annahme

$$N = N_1$$

gesetzt, welches die Zahl der nicht dissoziierten Molekeln bedeutet. Die Formel (24) ist natürlich nicht strenge begründet, doch wird das schließliche Resultat unsere Annahmen rechtfertigen.

Wir wissen, daß γ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Gasmolekeln ist. Wir können es daher durch

$$\gamma = \gamma_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

darstellen, wenn γ_0 die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist. Nach dem obigen ist dann

$$x_1 = \frac{c_1}{\gamma} = \frac{c_0 \sqrt{1 + \alpha t_1}}{\gamma_0 \sqrt{1 + \alpha t}} \quad ,$$

wobei jetzt unter t_1 die Dissoziationstemperatur einer Molekel zu verstehen ist.

Es handelt sich jetzt darum, einen Ausdruck für die Zahl der in der Zeiteinheit von neuem sich bildenden Molekeln zu finden. Nach den bereits gemachten Auseinandersetzungen ist eine solche Neubildung nur möglich, wenn zwei zusammentreffende Teilmolekeln eine gewisse Geschwindigkeit — wir wollen sie ξ nennen — nicht überschreiten. Ist die Zahl der Zusammenstöße einer Teilmolekel mit den übrigen gleichartigen Molekeln C, so ist wiederum nach dem MAXWELLschen Gesetz die Zahl jener Stöße, durch welche die Molekel eine Geschwindigkeit erlangt, welche zwischen 0 und ξ liegt, gleich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} C \int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx$$

die Wahrscheinlichkeit aber, daß die zweite Molekel ξ nicht übersteigt, ist

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \quad .$$

Das Produkt beider Wahrscheinlichkeiten gibt somit an, wie oft in der Zeiteinheit eine Teilmolekel mit einer anderen zu einer ursprünglichen Molekel sich zu vereinigen in die Lage kommt. Multiplizieren wir dieses Produkt noch mit der halben Anzahl der überhaupt vorhandenen Teilmolekeln, so erhalten wir die Zahl der in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln. Die Zahl der vorhandenen Teilmolekeln bezeichneten wir oben mit $2 N_2$; demnach ist die Zahl der in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{16}{\pi} N_2 C \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2 \quad .$$

$$C = \sqrt{2} N \pi \sigma^2 \bar{c} = 2 \sqrt{2 \pi} N \sigma^2 \gamma$$

(siehe p. 700), da (p. 691)

$$\bar{c} = \frac{2 \gamma}{\sqrt{\pi}}$$

ist. Wenden wir diese Formel auf unseren Fall an, so haben wir zu beachten, daß

$$N = \frac{2 N_2}{v}$$

Digitized by Google

zu setzen ist, wenn v das Volumen der Masseneinheit des Gases bedeutet, daß ferner der neue Wert von γ, welchen wir γ' nennen wollen, mit dem alten γ in der Beziehung

$$\gamma' = \gamma\sqrt{2}$$

steht, da ja die Masse der nicht dissoziierten Molekeln die doppelte einer dissoziierten ist, so daß

$$2\,m\,\gamma^2 = m\,\gamma'^2$$

wird. Mit Berücksichtigung alles dessen ergibt sich für die Zahl der sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{128\,N_2^2\,\sigma^2\,\gamma}{\sqrt{\pi}\,v}\left[\int_0^\xi x^2 e^{-x^2}\,dx\right] \quad . \tag{25}$$

Natürlich ist auch die Begründung dieser Größe nicht strenge, da ja eine Molekel, deren Geschwindigkeit kleiner als ξ ist, sich noch mit einer Molekel vereinigen können wird, welche eine größere Geschwindigkeit als ξ besitzt, wenn nur die kinetische Energie beider den erlaubten Grenzwert nicht übersteigt. Wir haben uns also auch hier zur Vereinfachung der Rechnung wieder gestattet, gleich von vornherein Mittelwerte einzuführen.

Für den Fall eines stationären Zustands müssen nun die Ausdrücke (24) und (25) einander gleich sein, also

$$a\,N_1\,(x_1^2 + 1)\,e^{-x_1^2} = 64\,\sigma^2\,\frac{N_2^2}{v}\left[\int_0^\xi x^2 e^{-x^2}\,dx\right]^2 \quad , \tag{26}$$

wenn wir gleich die leicht ersichtlichen Kürzungen durchführen. Diese Gleichung hat die Form

$$N_1 = \frac{N_2^2}{v} f(t) \quad , \tag{27}$$

wobei $f(t)$ die entsprechende Funktion der Temperatur ist. Dieselbe Gleichung ergeben die verschiedenen Theorien der Dissoziation[1], und es läßt sich aus derselben sehr einfach die Abhängigkeit der Dissoziation vom Drucke herleiten. Nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz muß nämlich

$$p\,v = k(N_1 + 2\,N_2)(1 + \alpha\,t) \tag{28}$$

sein, wobei k eine entsprechende Konstante ist. Aus dieser und Gleichung (27) folgt

$$p\,\frac{f(t)}{k(1 + \alpha\,t)} = \frac{N_1^2}{N_2^2} + 2\,\frac{N_1}{N_2} \quad .$$

Nennen wir d die Dichte des teilweise, δ jene des vollständig dissoziierten Gases, so ist wiederum nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz

$$\frac{\delta}{d} = \frac{N_1 + 2\,N_2}{2\,(N_1 + N_2)} \quad .$$

Aus dieser Gleichung folgt dann

$$p = a\,\frac{\delta\,(d - \delta)}{(2\,\delta - d)^2} \quad ,$$

wenn wir

$$a = \frac{4\,k(1 + \alpha\,t)}{f(t)}$$

[1] Siehe neben den bereits angeführten Abhandlungen J. D. VAN DER WAALS, Verslagen en Mededeelingen d. kon. Ak. d. Wet (2) **15.** 199. 1880. J. J. THOMSEN, Phil. Mag. (5) **18.** 233. 1884. F. RICHARZ, WIED. Ann. **48.** 467. 1893.

Digitized by Google

setzen. Diese Gleichung für die Abhängigkeit der Dissoziation vom Drucke stimmt mit den Beobachtungen gut überein. Sie wurde zuerst auf thermodynamischem Wege von GIBBS u. a. abgeleitet (s. Artikel „Mechanische Wärmetheorie").

Es erübrigt uns noch, die Funktion $f(t)$ zu entwickeln und zu zeigen, daß auch für die Abhängigkeit der Dissoziation von der Temperatur Theorie und Beobachtung gleiche Resultate ergeben. Zur Integration der Gleichung (26) benutzen wir die Formel

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{x e^{-x^2}}{2}\left[\frac{2x^2}{1\cdot 3} + \frac{(2x^2)^2}{1\cdot 3\cdot 5} + \frac{(2x^2)^3}{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7} + \ldots\right] .$$

Da voraussichtlich unser ξ eine kleine Größe ist, so wollen wir uns bei der Integration auf das erste Glied der Reihe beschränken. Es ist demnach

$$\left[\int_0^\xi x^2 e^{-x^2} dx\right]^2 = \frac{\xi^6 e^{-2\xi^2}}{9} .$$

Wenn ϑ die der Größe ξ entsprechende Temperatur bedeutet, so ist wie oben

$$\xi^2 = \frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\frac{1+\alpha\vartheta}{1+\alpha t} .$$

Schließlich können wir noch mit Zuhilfenahme der Gleichung (28) das Volumen v durch die entsprechende Funktion des Druckes p ersetzen. Ohne Schwierigkeit läßt sich jetzt Gleichung (26) in die Form bringen

$$(29)\quad \frac{N_1(N_1+2N_2)}{N_2^2} = \frac{64\sigma^2 p\,\xi^6 e^{x_1^2-2\xi^2}}{9ka(1+\alpha t)(x_1^2+1)} = a'\frac{\left(\frac{1+\alpha\vartheta}{1+\alpha t}\right)^2 e^{\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\frac{1+\alpha t_1-2(1+\alpha\vartheta)}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)\left(\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}+1\right)},$$

wobei wir unter a' alles Konstante einschließlich des Druckes p zusammenfassen, da wir jetzt nur die Abhängigkeit von der Temperatur kennen lernen wollen. ϑ und t_1 sind ebenfalls konstante Größen. Wir wollen daher

$$\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}[1+\alpha t_1 - 2(1+\alpha\vartheta)] = \beta ,$$

ferner

$$\frac{N_1}{N_2} = y$$

setzen. Sodann wird unsere Gleichung

$$y^2 + 2y = a''\frac{e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^4\left(\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}+1\right)} .$$

a'' ist die neue entsprechende Konstante. Wie sich schon aus einem oberflächlichen Vergleich dieser Gleichung mit den Beobachtungen ergibt, ist $1+\alpha t_1/1+\alpha t$ bedeutend größer als Eins, weshalb wir Eins gegen $c_0^2/\gamma_0^2\cdot 1+\alpha t_1/1+\alpha t$ vernachlässigen können, wodurch unsere Gleichung

$$(30)\quad y^2 + 2y = a_1\frac{e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^3}$$

Digitized by Google

wird. Die Bedeutung der beiden Konstanten a_1 und β ist durch die vorhergehende Entwickelung gegeben, und wir können deren Wert aus zwei Beobachtungen bestimmen.

Da N_1 und N_2 nur als Quotient N_1/N_2 vorkommt, so handelt es sich bloß um deren relative Größe, weshalb wir beliebige Einheiten wählen können. Wir drücken unsere Angaben in Prozenten aus. Dann ist

$$N_1 + N_2 = 100 \quad . \tag{31}$$

Setzen wir in Gleichung (30) allgemein

$$a_1 \frac{e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^3} = z \quad ,$$

so

$$\frac{N_1}{N_2} = -1 + \sqrt{1+z} \quad .$$

Aus dieser und der Gleichung (31) folgt

$$N_2 = \frac{100}{\sqrt{1+z}} \quad .$$

Aus der bereits angeführten Gleichung

$$p v = k(N_1 + 2 N_2)(1+\alpha t) = k(100 + N_2)(1+\alpha t)$$

ergibt sich für die Dichte d des Gases auf den Druck einer Atmosphäre ($p = 1$) und die Temperatur 0° ($t = 0$) bezogen,

$$d = \frac{1}{k(100+N_2)} = \frac{1}{100\,k\left(1+\frac{1}{\sqrt{1+z}}\right)} \quad .$$

Die größtmögliche Dichte des Gases sei d_0, das ist jene, bei welcher gar keine dissoziierten Molekeln vorhanden sind, mithin

$$d_0 = \frac{1}{100\,k} \quad ,$$

woraus folgt

$$d = \frac{d_0}{1+\frac{1}{\sqrt{1+z}}} \quad .$$

Diese Größe wird nun direkt durchs Experiment gefunden.

Wenden wir obige Formel auf die Beobachtungen über die Dissoziation der Untersalpetersäure[1] an, indem wir

$$d_0 = 3{,}18 \quad , \qquad a_1 = 1501 \cdot 10^{-21} \quad , \qquad \beta = 23{,}83$$

setzen, so ergibt sich folgende Tabelle

t	d (beob.)	d (ber.)	t	d (beob.)	d (ber.)
26,7°	2,65	2,70	80,6°	1,80	1,79
35,4	2,53	2,55	90,0	1,72	1,72
39,8	2,46	2,46	100,1	1,68	1,67
49,6	2,27	2,27	111,3	1,65	1,64
60,2	2,08	2,07	121,5	1,62	1,62
70,0	1,92	1,92	135,0	1,60	1,60

[1] A. NAUMANN, Thermochemie p. 177.

Digitized by Google

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist also sehr gut.

Wir verstehen unter der Dissoziationstemperatur einer Molekel die Temperatur t_1, welche in der Gleichung

$$1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha \vartheta) = \frac{\beta \gamma_0^2}{c_0^2}$$

enthalten ist. Da unter allen Umständen

$$1 + \alpha \vartheta > 0$$

ist, so muß

$$1 + \alpha t_1 > \beta \frac{\gamma_0^2}{c_0^2} \quad ,$$

für unser spezielles Beispiel also

$$1 + \alpha t_1 > 23{,}83 \cdot \tfrac{2}{3}$$

(siehe p. 692) sein. Daraus resultiert

$$t_1 > 4000^0 \quad .$$

Für solche Gase, welche bei der Dissoziation ihre chemischen Eigenschaften nicht ändern, ist die Dissoziation in erster Linie nur aus dem abweichenden Verhalten des Gases gegenüber dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz zu erkennen. Es liegt daher nahe, zu untersuchen, ob nicht die Annahme der Dissoziation allein imstande ist, alle Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz zu erklären. In der Tat führt schon CLAUSIUS[1] das abweichende Verhalten der Kohlensäure auf Dissoziation bezüglich Assoziation der Molekeln zurück und folgert: „Demgemäß darf man die Größe, welche in der Zustandsgleichung die gegenseitige Anziehung der Molekeln repräsentiert, nicht, wie es VAN DER WAALS getan hat, als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern muß annehmen, daß sie mit sinkender Temperatur größer wird."

Mit Hilfe unserer Gleichung für die Abhängigkeit der Dissoziation vom Drucke und von der Temperatur ist es uns nun möglich, die verschiedenen Formen abzuleiten, welche man der Zustandsgleichung gegeben hat.[2] Sieht man von intramolekularen Kräften ab, so gilt für den Druck eines Gases die Gleichung (17). Nennen wir n_0 die Zahl der Molekeln bei vollständiger Dissoziation, so ist

$$n_0 = 2(N_1 + N_2) \quad . \tag{32}$$

Für die Zahl der freien Molekeln haben wir jedoch nach dem früheren

$$n = N_1 + 2N_2 \quad . \tag{33}$$

Eliminieren wir aus den Gleichungen (27), (32) und (33) N_1 und N_2, so gelangen wir leicht zu einer Beziehung zwischen n und n_0 in der Form

$$n = \frac{n_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c}\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0} \quad ,$$

wenn wir

$$f(t) = c$$

setzen. Daraus folgt für die Gleichung (17)

$$p = \frac{m\overline{c^2}}{3(v-b)}\left(\frac{n_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c}\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0}\right) \quad . \tag{34}$$

---

[1] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. 9. 337. — [2] Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101. 1675. 1892.

Digitized by Google

Entwickeln wir den Ausdruck $\sqrt{1+\frac{2c}{v}n_0}$ in eine Reihe, so

$$\sqrt{1+\frac{2c}{v}n_0} = 1 + \frac{c n_0}{v} - \frac{1}{2}\,\frac{c^2 n_0^2}{v^2} + \ldots$$

Demnach wird Gleichung (34)

$$(35)\qquad \begin{cases} p = \dfrac{n_0 m \overline{c^2}}{8(v-b)}\left(1 - \dfrac{1}{4}\,\dfrac{c n_0}{v} + \ldots\right) = \dfrac{RT}{v-b}\left(1 - \dfrac{1}{4}\,\dfrac{c n_0}{v} + \ldots\right) = \\ \qquad = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{1}{4}\,\dfrac{c n_0 R T}{v^2} \end{cases},$$

indem wir alle Glieder, welche höhere Potenzen von v im Nenner enthalten, vernachlässigen können, vorausgesetzt natürlich, daß v gegen b eine große Zahl ist. Was wir da erhalten haben, ist aber nichts anderes als die van der Waalssche Zustandsgleichung (18), wenn wir

$$\frac{c n_0 R T}{4} = a$$

setzen.

Aus Gleichung (34) ersehen wir, daß

$$c = A\,\frac{\left(\dfrac{1+\alpha\vartheta}{1+\alpha t}\right)^2 e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{\dfrac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\dfrac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t} + 1}$$

ist. Multiplizieren wir Zähler und Nenner dieses Bruches mit $1 + \alpha t$, und sehen wir $(1+\alpha t_1)\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} + 1 + \alpha t$ ebenfalls als konstant an, was wir insofern tun können, als t_1 eine große Zahl ist, so läßt sich schreiben

$$c = A''\,\frac{e^{\frac{\varepsilon}{T}}}{T^2}\quad,$$

wobei A'' und ε neue, entsprechende Konstanten sind. Demnach erhalten wir die Zustandsgleichung in der Form

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_1 e^{\frac{\varepsilon}{T}}}{T v^2}\quad.$$

Für die meisten Gase ist nun ε/T eine kleine Größe, so daß man

$$e^{\frac{\varepsilon}{T}} = 1$$

setzen kann. Die Gleichung nimmt dann die Form an, welche ihr Clausius für das Verhalten der Kohlensäure gegeben hat. Nur setzt Clausius anstatt v^2 die Größe $(v+c_1)^2$, wobei c_1 konstant ist. Das entspricht einer Korrektur, welche wir infolge der Vernachlässigungen, die wir in Gleichung (35) gemacht haben, einführen müssen. Für Äther und andere Flüssigkeiten fand Clausius, daß die einfache Temperaturfunktion, welche er für die Kohlensäure annahm, nicht mehr genügt; er gab daher seiner Gleichung schließlich die Form

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{A T^{-n} - B}{(v+c_1)^2}\quad,$$

Digitized by Google

wobei A, B und n Konstanten sind, die aus den Beobachtungen bestimmt werden müssen. Es zeigt sich nun, daß sich innerhalb des Beobachtungsintervalls die beiden Funktionen

$$A T^{-n} - B \quad \text{und} \quad \frac{a e^{-\frac{s}{T}}}{T^2}$$

vollständig zur Deckung bringen lassen, so daß damit die Übereinstimmung unserer Theorie mit der Beobachtung vollständig erwiesen ist.

Man kann also auf verschiedenen Wegen zur Zustandsgleichung gelangen, so daß die Frage nach den Ursachen der Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz eigentlich noch nicht zur Genüge beantwortet ist, da wir keine Veranlassung haben, einer Theorie zugunsten die anderen in den Hintergrund zu stellen, indem wir selbst ohne jede Annahme einer kinetischen Theorie zur Zustandsgleichung gelangen können, wenn wir die Analogie zwischen Gasen und Lösungen ins Auge fassen.[1]

Reibung.

Die mechanische Bedeutung der inneren Reibung der Gase (s. Artikel „Reibung") wird uns am besten durch folgende Überlegung klar. Wir denken uns zwei ebene, parallele, horizontale Platten, deren Abstand z sein soll. Die untere Platte sei in Ruhe, die obere bewege sich mit einer Geschwindigkeit u in ihrer eigenen Ebene vorwärts. Zwischen beiden Platten befinde sich eine Gasschicht. Die innere Reibung des Gases hat nun zur Folge, daß sich der Bewegung der oberen Platte ein Widerstand entgegensetzt von der Größe

$$\eta f \frac{u}{z} \quad ,$$

vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit der oberen Platte sowohl der Größe als der Richtung nach konstant ist. Dabei ist f der Flächeninhalt der Platte, η nennen wir den Reibungskoeffizienten des Gases. Derselbe ist eine Größe, welche lediglich von der Natur des Gases abhängt. Dieselbe Kraft nun, welche für die obere Platte als Widerstand auftritt, wirkt auch auf die untere Platte, nur in entgegengesetzter Richtung. Es wird also der unteren Platte ebenso viel Bewegungsgröße in der Zeiteinheit mitgeteilt, als der oberen entzogen wird. Es muß daher durch die Flächeneinheit einer jeden Ebene, welche sich parallel zwischen den beiden Platten befindet, in der Zeiteinheit die Bewegungsgröße $\eta \frac{u}{z}$ getragen werden. $\frac{u}{z}$ ist nun nichts anderes als das Geschwindigkeitsgefälle, und wir können dafür auch $u d/dz$ setzen. Da ferner die innere Reibung als ein Widerstand aufzufassen ist, den jene Schicht, welche die größere Geschwindigkeit hat, von der mit kleinerer Geschwindigkeit erfährt, so haben wir die innere Reibung R als eine negative Kraft in der Form

$$R = - \eta \frac{du}{dz}$$

zu schreiben, wobei sich R auf die Flächeneinheit der reibenden Schicht bezieht.

Es handelt sich uns also lediglich darum, auf kinetische Art zu erklären, wieso bei verschiedener Geschwindigkeit der Gasschichten durch die Flächeneinheit einer jeden Gasschicht in der Zeiteinheit die Bewegungsgröße $\eta \frac{du}{dz}$ über-

[1] Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101. 553. 1892.

Digitized by Google

geführt werden kann. Und zwar geschieht diese Überführung von Seite der schnelleren auf die langsamer bewegte Schicht.

Die kinetische Theorie erklärt dies, wie zuerst MAXWELL[1] gezeigt hat, sehr einfach. Von jeder Schicht des Gases gehen in der Zeiteinheit eine bestimmte Zahl Molekeln aus. Nehmen dieselben ihren Weg in langsamer bewegte Schichten, so müssen sie beim Zusammenstoß einen Teil ihrer Bewegungsgröße abgeben. Treffen sie hingegen in schneller bewegte Schichten, so wird ihre Bewegungsgröße um einen gewissen Betrag vergrößert, welcher den übrigen Molekeln dieser Schicht entzogen wird. Auf diese Weise wird also beständig durch das Hin- und Herfliegen der Molekeln, übereinstimmend mit der Beobachtung, Bewegungsgröße von den schneller bewegten Schichten auf die langsameren übertragen. Das ist die Grundlage sämtlicher Theorien der inneren Reibung, wie sie in der bereits erwähnten und in weiteren Abhandlungen von MAXWELL[2], O. E. MEYER[3], V. v. LANG[4], STEFAN[5], CLAUSIUS[6] u. a., in besonders ausführlicher Weise von BOLTZMANN[7] gegeben worden sind.

Wir wollen uns im folgenden im wesentlichen der ersten Darstellung MAXWELLs anschließen. Wir konstruieren uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Das Gas bewege sich parallel zur X-Achse und zwar so, daß für alle Punkte einer Schicht parallel zur (xy)-Ebene gleiche Geschwindigkeit vorhanden ist. Die Geschwindigkeit u des Gases sei eine lineare Funktion der Ordinate z, also

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z \quad ,$$

wobei u_0 die Geschwindigkeit in der (xy)-Ebene bedeutet. Für eine Ebene in der Höhe $z = a$ wollen wir nun bestimmen, wieviel Bewegungsgröße von den Molekeln durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit von oben nach unten getragen wird. Diese Größe muß dann gleich sein

$$\eta \frac{du}{dz} \quad .$$

Aus einer Schicht in der Höhe z, wobei $z < a$ sein soll, und von der Dicke dz denken wir uns ein Prisma herausgeschnitten, dessen Grundfläche parallel zur (xy)-Ebene gleich Eins ist, und dessen Seiten parallel zur z-Achse sind, so ist sein Volumen dz, und es enthält $N dz$ Gasmolekeln, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit ist. Ist c die mittlere Geschwindigkeit, l die mittlere Weglänge der Molekeln, so ist die Zahl der Zusammenstöße, welche eine Molekel in der Sekunde erleidet, c/l. Die $N dz$ Molekeln unserer Schicht erleiden daher in der Sekunde $c N dz/l$ Zusammenstöße. Mit anderen Worten, von unserer Schicht fliegen

$$\frac{c N dz}{l}$$

Molekeln in der Sekunde aus.

Von früher her wissen wir (p. 701), daß die Wahrscheinlichkeit, mit welcher eine Molekel einen Weg von einer Länge zwischen r und $r + dr$ zurücklegt, ausgedrückt wird durch

$$\alpha e^{-\alpha r} dr \quad ,$$

wobei α eine Konstante ist.

---

[1] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **19.** 31. 1860. — [2] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **35.** 209. 1868. — [3] O. E. MEYER, POGG. Ann. **125.** 586. 1865. — [4] V. v. LANG, Wien. Ber. **64.** 485. 1871; POGG. Ann. **145.** 290. 1871. — [5] J. STEFAN, Wien. Ber. **65.** 360. 1872. — [6] R. CLAUSIUS, Gasth. p. 84. — [7] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **66.** 325. 1872; **81.** 117. 1880; **84.** 40—135. 1230—1263. 1882; **94.** 891—918. 1887.

Digitized by Google

Ferner wissen wir, daß

$$\alpha = \frac{1}{l}$$

der reziproke Wert der mittleren Weglänge ist. Mithin ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegt, gleich

$$\frac{1}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr \quad .$$

Von $cNdz/l$ Molekeln werden daher

$$\frac{cNdz}{l^2} e^{-\frac{r}{l}} dr$$

den Weg r zurücklegen.

Nennen wir den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der z-Achse einschließt, φ, so werden alle von uns jetzt behandelten Molekeln, für welche

$$\cos\varphi > \frac{a - z}{r}$$

ist, die Ebene in der Höhe a, ohne vorher anzustoßen, durchsetzen. Danach finden wir die Zahl der Molekeln, welche von der Flächeneinheit der unteren Schicht ausgehend die obere Ebene durchfliegen, wenn wir die Gesamtzahl der Molekeln von der Weglänge r mit

$$\frac{1}{2}(1 - \cos\varphi) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a - z}{r}\right) = \frac{1}{2r}(r - a + z)$$

multiplizieren (s. p. 696). Diese Zahl ist demnach

$$\frac{cNe^{-\frac{r}{l}} dr}{2rl^2}(r - a + z)\,dz \quad .$$

Diese Molekeln haben nun neben der Wärmebewegung noch eine Geschwindigkeitskomponente parallel zur x-Achse von der Größe

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z \quad .$$

Während die Summe der Projektionen sämtlicher Geschwindigkeiten der Wärmebewegung auf die x-Achse gleich Null ist, addieren sich sämtliche u, so daß durch die Ebene in der Höhe a von unserer Schicht aus eine Bewegungsgröße parallel zur x-Achse getragen wird von der Größe

$$\frac{cNme^{-\frac{r}{l}} dr}{2rl^2}(r - a + z)\left(u_0 + \frac{du}{dz} z\right) dz \quad ,$$

wenn wir mit m die Masse einer Molekel bezeichnen, so daß für jede Molekel infolge der Bewegung der Schicht die Bewegungsgröße

$$m\left(u_0 + \frac{du}{dz} z\right)$$

resultiert. Von sämtlichen Schichten bis zur Tiefe r unterhalb unserer Ebene werden Molekeln von der Weglänge r ausgesandt, die die Ebene durchsetzen. Die Gesamtzahl aller dieser Molekeln erhalten wir demnach, wenn wir nach z zwischen den Grenzen $a - r$ und a integrieren. Dies ergibt

Digitized by Google

$$\frac{cNme^{-\frac{r}{l}}dr}{2rl^2}\int_{a-r}^{a}\left[(r-a)u_0+\left(u_0+(r-a)\frac{du}{dz}\right)z+\frac{du}{dz}z^2\right]dz=$$

$$=\frac{cNmre^{-\frac{r}{l}}dr}{4l^2}\left(u_0+a\frac{du}{dz}-\frac{r}{3}\frac{du}{dz}\right) \quad .$$

Da nun r alle Werte von 0 bis ∞ annehmen kann, so werden wir die gesamte Bewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit durch unsere Ebene von unten nach oben getragen wird, erhalten, wenn wir obigen Ausdruck nach r von 0 bis ∞ integrieren. Daraus folgt

$$\frac{cNm}{4l^2}\int_0^\infty\left(u_0+a\frac{du}{dz}-\frac{r}{3}\frac{du}{dz}\right)re^{-\frac{r}{l}}dr=\frac{cNm}{4}\left(u_0+a\frac{du}{dz}-\frac{2l}{3}\frac{du}{dz}\right)$$

Denken wir uns nun unser Gas, wie wir es ja nach dem Bisherigen schon tun müssen, nach allen Richtungen des Raumes unendlich ausgedehnt, so muß sich alles, was von einer Schicht auf eine andere übergeht, regelmäßig verteilen. Was also von der Flächeneinheit der einen Schicht ausgeht, wird auch von der Flächeneinheit der anderen empfangen. Mithin ist der von uns zuletzt erhaltene Ausdruck jene Bewegungsgröße, welche durch die Flächeneinheit der Ebene in der Höhe a von unten nach oben übergeführt wird.

In ganz analoger Weise können wir nun auch jenen Betrag an Bewegungsgröße berechnen, welcher durch die Flächeneinheit von oben nach unten geht. Wir finden dafür

$$\frac{cNm}{4}\left(u_0+a\frac{du}{dz}+\frac{2l}{3}\frac{du}{dz}\right) \quad .$$

Subtrahieren wir von diesem Ausdruck das Maß der Bewegungsgröße, welche nach oben getragen wird, so haben wir die gesamte, nach unten durch die Flächeneinheit übergeführte Bewegungsgröße, welche gleich $\eta\frac{du}{dz}$ sein muß. Also

$$\frac{cNml}{3}\frac{du}{dz}=\eta\frac{du}{dz} \quad ,$$

mithin

$$\eta=\tfrac{1}{3}cNml=\tfrac{1}{3}\varrho cl \quad , \tag{36}$$

wobei ϱ die Dichte des Gases bedeutet.

Wir haben diese Formel unter der vereinfachenden Voraussetzung abgeleitet, daß alle Molekeln dieselbe Geschwindigkeit c haben. Tut man das nicht, sondern führt das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten ein, so kompliziert sich die Rechnung sehr bedeutend, auch gelangt man zu Integralen, die nur näherungsweise ausgewertet werden können. Das Resultat weicht jedoch von dem unsrigen sehr unerheblich ab, indem an Stelle des Faktors $\frac{1}{3}$ der mit $1/\pi$ fast zusammenfallende Wert 0,318 zu stehen kommt. Es hat sich überhaupt bisher immer gezeigt, daß der Unterschied im Resultat kein nennenswerter ist, wenn wir anstatt des Maxwellschen Verteilungsgesetzes die Annahme von Clausius, alle Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit, einführen. Es rührt dies eben daher, weil die Verteilung der Geschwindigkeiten eine derartige ist, daß die weitaus größte Zahl von Geschwindigkeiten in der Nähe der mittleren Geschwindigkeit liegt, während sehr große und sehr kleine Geschwindigkeiten sehr selten vorkommen. Nicht so ist es bei der mittleren Weglänge; denn es

Digitized by Google

legen von N Molekeln $\frac{N}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr$ einen Weg zurück, welcher zwischen r und $r + dr$ liegt. Es liegt also keineswegs die häufigste Zahl der Wege in der Nähe der mittleren Weglänge, sondern ein Weg wird um so wahrscheinlicher, je kleiner er ist. Bilden wir daher das mittlere Quadrat der Weglänge, so muß dasselbe viel größer ausfallen, als das Quadrat der mittleren Weglänge. Ersteres ist nämlich

$$\int_0^\infty \frac{r^2}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr = 2 l^2 \quad .$$

Es ist also das mittlere Quadrat der Weglänge doppelt so groß, als das Quadrat der mittleren Weglänge. Die mittlere dritte Potenz der Weglänge ist sechsmal so groß als die dritte Potenz der mittleren Weglänge. Wir können daher überall dort, wo die Weglänge nicht in erster Potenz vorkommt, nicht ohne weiteres als Mittelwert die entsprechende Funktion der mittleren Weglänge einsetzen, indem dadurch das Resultat einen ganz erheblich anderen numerischen Wert annehmen kann. Tatsächlich bekämen wir auch nach obiger Methode nur den halben Wert für die Größe des Reibungskoeffizienten, wenn wir von vornherein anstatt r gleich den Mittelwert l eingeführt hätten.

Wir wollen noch eine Entwickelungsmethode des Reibungskoeffizienten erwähnen, welche von STEFAN[1] herrührt. „Sind n Molekeln in der Volumeinheit, welche parallel zur Achse der x die Geschwindigkeit ξ', parallel zur Achse der z die Geschwindigkeit ζ haben, so ist die zur x-Achse parallele Bewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird,

$$R = \Sigma n m \xi' \zeta \quad .$$

Das ist aber auch gleichzeitig die Größe der inneren Reibung. Die Molekeln, welche mit der Geschwindigkeit $+\zeta$ durch die (xy)-Ebene von unten nach oben gehen, kommen aus verschiedenen Schichten. Für eine, welche aus der in der Tiefe z liegenden Schicht kommt, kann

$$\xi' = \xi + u + \frac{du}{dz} z$$

gesetzt werden, worin ξ die zur Achse der x parallele Komponente der Geschwindigkeit bedeutet, welche der Molekel infolge der Wärmebewegung allein zukommt", während $u + \frac{du}{dz} z$ die Geschwindigkeit der Schicht parallel zur x-Achse in der Tiefe z, also u die Geschwindigkeit in der (xy)-Ebene ist. Danach erhalten wir

$$R = \Sigma n m \left(\xi + u + \frac{du}{dz} z\right) \zeta \quad ,$$

„und da wegen der gleich großen Anzahl der positiven und negativen ξ und ζ die Summen

$$\Sigma n m \xi \zeta \quad \text{und} \quad \Sigma n m u \zeta$$

verschwinden, so bleibt"

$$R = \frac{du}{dz} \Sigma n m \zeta z \quad ,$$

wenn wir du/dz als konstant ansehen. Nun verhält sich immer die Geschwindigkeitskomponente ζ zur Tiefe z, wie die mittlere Geschwindigkeit c zu

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. 65. (2). 361. 1872.

Digitized by Google

jenem Wege r, welchen die Molekel nach ihrem letzten Zusammenstoß bis zum Passieren der (xy)-Ebene zurücklegt. Das heißt,

$$z = -\frac{\zeta r}{c} \quad ,$$

mithin

$$R = -\frac{1}{c}\frac{du}{dz}\Sigma n m \zeta^2 r \quad .$$

Der Mittelwert von r ist aber eine konstante Größe für alle ζ, und zwar ist er gleich der mittleren Weglänge l der Molekeln. Da nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel, ohne auf eine andere zu stoßen, den Weg r zurücklegt, gleich $e^{-\frac{r}{l}}$ ist, so ist die Zahl aller dieser Wege dem Ausdruck $e^{-\frac{r}{l}} dr$ proportional. In gleicher Weise proportional ist die Summe aller dieser Wege dem Ausdruck $r e^{-\frac{r}{l}} dr$. Integrieren wir beide Ausdrücke von 0 bis ∞ und dividieren letzteren durch ersteren, so erhalten wir den Mittelwert von r, das ist aber die mittlere Weglänge l, daher wird

$$R = -\frac{l}{c}\frac{du}{dz}\Sigma n m \zeta^2 \quad .$$

Nun ist aber

$$\Sigma n m \zeta^2 = p \quad ,$$

wobei wir unter p den Druck des Gases verstehen (s. p. 705). Da ferner auch

$$R = -\eta \frac{du}{dz} \quad ,$$

so folgt schließlich

$$\eta = \frac{p l}{c} \quad .$$

Diese Formel ist mit der ursprünglich abgeleiteten

$$\eta = \tfrac{1}{3} N m c l$$

identisch, da ja

$$p = \frac{N m c^2}{3}$$

ist.

Bevor wir uns weiter auf die Diskussion unserer Gleichung für den Reibungskoeffizienten einlassen, wollen wir erst untersuchen, was denn mit der Arbeit geschieht, welche wir zur Überwindung der inneren Reibung aufwenden müssen. Zu dem Zwecke wollen wir uns die Anordnung ziemlich vereinfachen. Unser Gas befinde sich wiederum zwischen zwei parallelen, horizontalen Platten. Die obere bewege sich in ihrer eigenen Ebene mit der Geschwindigkeit u_1 nach der x-Achse, die untere sei in Ruhe. Der Abstand der Platten sei z_1, so ist der Reibungswiderstand, welchen die Flächeneinheit der oberen Platte erfährt, gleich $\eta\frac{u_1}{z_1}$. Die Arbeit, welche daher von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit geleistet wird, muß gleich $\eta\frac{u_1^2}{z_1}$ sein. Nehmen wir die untere Platte als (xy)-Ebene an, so ist die Geschwindigkeit des Gases nach der x-Achse in der Höhe z

$$u = \frac{u_1}{z_1} z \quad .$$

Digitized by Google

Wir fragen nun nach der kinetischen Energie, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer zur (xy) parallelen Ebene in der Höhe z_2 von unten nach oben getragen wird. Das heißt, wir müssen die kinetische Energie aller jener Molekeln, welche von oben nach unten die Flächeneinheit unserer Ebene in der Zeiteinheit passieren, von der entsprechenden kinetischen Energie der umgekehrt fliegenden Molekeln subtrahieren. Dies geschieht, wenn wir die kinetische Energie der Molekeln, welche von unten nach oben fliegen, positiv, die der entgegengesetzt fliegenden negativ rechnen und über sämtliche die algebraische Summe bilden. Wir gehen dabei ganz analog vor wie STEFAN bei der Ableitung des Reibungskoeffizienten.

Haben wir in der Volumeinheit n Molekeln, welche mit einer Komponente ζ parallel zur z-Achse von unten nach oben fliegen, so passieren $n\zeta$ solche Molekeln in der Zeiteinheit die Flächeneinheit unserer Ebene. Die kinetische Energie, welche eine Molekel besitzt, ist

$$\frac{m}{2}(\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2) \quad ,$$

wenn ξ', η und ζ die Geschwindigkeitskomponenten nach den drei Achsen des Koordinatensystems sind. Es wird daher von sämtlichen Molekeln die kinetische Energie

$$K = \Sigma \frac{n m \zeta}{2}(\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

nach oben getragen, wobei die Glieder mit η^2 und ζ^2 aus der Summe wegfallen, da einem jeden positiven ζ ein gleich großes negatives entspricht. Ist

$$\xi' = \xi + u \quad ,$$

wobei ξ jene Komponente, welche von der Wärmebewegung herrührt, u die Geschwindigkeit der Strömung jener Schichte sein soll, aus welcher die Molekel kommt, so

$$K = \frac{m}{2}\Sigma n\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + m\Sigma n\zeta\xi u + \frac{m}{2}\Sigma n\zeta u^2 =$$

$$= \frac{m}{2}\Sigma n\zeta c^2 + m\Sigma n\zeta\xi u + \frac{m}{2}\Sigma n\zeta u^2 \quad ,$$

wenn wir

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = c^2$$

setzen. Die beiden ersten Glieder unserer Summe sind gleich Null, da für eine bestimmte Geschwindigkeit c, positive und negative Werte von ζ gleich wahrscheinlich sind, dasselbe gilt von ζ für einen bestimmten Wert von u. Es bleibt also

$$K = \frac{m}{2}\sum n\zeta u^2 = \frac{m u_1^2}{2 z_1^2}\sum n\zeta z^2 \quad .$$

Nun ist

$$z = z_2 - r\cos\alpha \quad ,$$

wenn r jener Weg ist, welchen die Molekel seit ihrem letzten Zusammenstoße zurücklegen muß, bis sie unsere Ebene z_2 passiert, während α der Winkel ist, welchen r mit der z-Achse einschließt. Es ist aber

$$\cos\alpha = \frac{\zeta}{c} \quad , \qquad \text{daher} \qquad z = z_2 - \frac{\zeta}{c}r$$

und

$$K = \frac{m u_1^2 z_2^2}{2 z_1^2}\sum n\zeta - \frac{m u_1^2 z_2}{z_1^2}\sum\frac{n\zeta^2}{c}r + \frac{m u_1^2}{2 z_1^2}\sum\frac{n\zeta^3}{c^2}r^2 \quad .$$

Digitized by Google

Das erste und dritte Glied dieser Summe ist aus denselben Gründen wie oben wiederum gleich Null, daher

$$K = -\frac{u_1^2 z_2}{z_1^2} \sum \frac{n m \zeta^2}{c} r \quad .$$

Geben wir allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit, setzen wir also c konstant, so wird

$$K = -\frac{u_1^2 z_2 p l}{z_1^2 c} \quad ,$$

indem ja, wir wir bereits von früher wissen,

$$\Sigma N m \zeta^2 r = p l$$

ist. Beachten wir noch, daß

$$p = \frac{N m c^2}{3}$$

und setzen wir anstatt z_2 eine beliebige Höhe z, so ergibt sich

$$K = -\frac{N m c l}{3} \frac{u_1^2}{z_1^2} z \quad .$$

Da alle Buchstaben unserer Gleichung positive Größen repräsentieren, so heißt das, daß die kinetische Energie negativ zu nehmen ist, daß sie also von oben nach unten durch die Flächeneinheit unserer Ebene in der Höhe z in einer Sekunde getragen wird. Da ferner mit Ausnahme von z alles konstant ist, so ist diese kinetische Energie der Höhe z proportional. Es passiert daher mehr kinetische Energie durch die höher liegenden Schichten als durch die tieferen, was eine Ansammlung von kinetischer Energie bedeutet, und zwar muß nach dem Gesetz von der Erhaltung der Arbeit jene Energie, welche sich im gesamten Gase ansammelt, gleich jener Arbeit sein, welche von unserer oberen Platte geleistet wird. Da die Flächeneinheit dieser Platte in einer Sekunde die Arbeit $\eta \frac{u_1^2}{z_1}$ leistet, so empfängt diese Energiemenge ein Volumen unseres Gases, welches dem Prisma von der Grundfläche 1 und der Höhe z_1 zukommt. Es muß daher

$$\eta \frac{u_1^2}{z_1} = \frac{N m c l}{3} \frac{u_1^2}{z_1}$$

sein, oder es ist

$$\eta = \frac{N m c l}{3} \quad .$$

Also auch auf diesem Wege gelangen wir zur Formel für den Reibungskoeffizienten. Gleichzeitig erfahren wir aber auch, daß die Volumeinheit des Gases in der Zeiteinheit die Energiemenge

$$\frac{N m c l}{3} \left(\frac{d u}{d z}\right)^2$$

empfängt, was eine entsprechende Temperaturerhöhung des Gases zur Folge hat.

Setzen wir in Gleichung (36) für die mittlere Weglänge ihren Wert

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

(p. 696) ein, so erhalten wir

$$\eta = \frac{m c}{4 \pi \sigma^2} \quad .$$

Digitized by Google

Diese Formel ist frei von der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, enthält für eine bestimmte Temperatur auch nur konstante Größen, woraus das zuerst von MAXWELL ausgesprochene Gesetz folgt, daß **die innere Reibung eines Gases von dessen Dichte oder, was dasselbe ist, vom Drucke unabhängig ist.**

Dieses überraschende Resultat regte natürlich sofort dazu an, den Reibungskoeffizienten der Gase unter verschiedenen Drucken zu bestimmen, und es haben die Versuche O. E. MEYERS, MAXWELLS u. a. (s. Artikel „Reibung") das gefundene Gesetz innerhalb großer Druckintervalle auch bestätigt.

Daß unser Gesetz nicht für alle Drucke gilt, geht ja schon daraus hervor, daß unsere Ableitung nur für Drucke gemacht wurde, bei welchen unser Gas dem MARIOTTEschen Gesetz folgt, indem nur für diese Werte die Gleichung für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

richtig ist. Wächst der Druck derart, daß für die mittlere Weglänge das Volumen der Molekeln in Betracht kommt, so muß natürlich unsere Formel dahingehend abgeändert werden.[1]

Bei der experimentellen Bestimmung des Reibungskoeffizienten der Gase wird angenommen, daß jene Gasschicht, welche sich in unmittelbarer Nähe der Gefäßwand befindet, an dieser fest haftet, so daß sie immer dieselbe Geschwindigkeit wie die Wand selbst hat. Hält man diese Voraussetzung für jeden Druck aufrecht, so muß sich zeigen, daß nicht für alle Drucke der Reibungskoeffizient derselbe ist, sondern daß er bei sehr niedrigen Drucken kleiner werden muß und zwar um so mehr, je weniger die mittlere Weglänge der Molekeln gegenüber den Dimensionen jener Räume, innerhalb welcher die Gasreibung stattfindet, vernachlässigt werden kann. Wie wir aber später sehen werden, ist der wahre Wert der mittleren Weglänge so klein, daß selbst bei den äußerst erreichbaren Verdünnungen dieser Einfluß auf die innere Reibung kein beachtenswerter sein dürfte, so daß wir vielmehr für die Erklärung der Abweichungen der inneren Reibung sehr verdünnter Gase nach einer anderen Ursache suchen müssen, die wir als sogenannte Gleitung der Gase kennen lernen werden.

Während nämlich innerhalb eines großen Druckintervalls die innere Reibung der Theorie entsprechend, eine konstante Größe ist, wird sie nach den Versuchen von KUNDT und WARBURG (s. Artikel „Reibung") für große Verdünnungen kleiner, als man nach der Theorie erwarten sollte. Diese Erscheinung beweist jedoch nicht einen Mangel der Theorie, sondern sie ist lediglich in der falschen Annahme begründet, daß die unmittelbar an den Wänden des Apparats befindliche Gasschicht die jeweilige Geschwindigkeit der Wand besitzt oder, was dasselbe ist, in der Annahme, daß die äußere Reibung unendlich groß ist.

Unter äußerer Reibung der Gase versteht man die zuerst von KUNDT und WARBURG[2] untersuchte Erscheinung, daß ein Gas, welches sich mit anderer Geschwindigkeit bewegt als eine an dasselbe angrenzende, feste Wand, je nachdem die Geschwindigkeit der Wand eine größere oder kleinere ist, eine Beschleunigung oder Verzögerung von derselben erfährt. Wäre keine äußere Reibung da, so würde das Gas längs der festen Fläche mit seiner eigenen Geschwindigkeit gleiten. Die Reibung hat jedoch zur Folge, daß diese Gleitgeschwindigkeit, die wir kurz die Gleitung nennen wollen, verringert wird, so daß nur bei verhältnismäßig geringer äußerer Reibung tatsächlich eine Gleitung wahrzunehmen ist. Die Gleitung hängt ferner auch von der inneren Reibung des Gases ab,

---

[1] G. JÄGER, Wien. Ber. **108.** 447; **109.** 74. — M. REINGANUM, Phys. Ztschr. **16.** 241. —
[2] A. KUNDT u. E. WARBURG, POGG. Ann. **155.** 1875.

Digitized by Google

denn je größer diese ist, um so mehr sucht sich das Gas als Ganzes zu bewegen, desto größer wird also die Gleitung sein. Je geringer sie ist, einen desto kleineren Zug werden die entfernteren Gasmolekeln auf die in der Nähe der festen Wand ausüben, desto geringer wird also auch die Gleitung ausfallen.

O. E. MEYER[1] führt analog dem Vorgehen von HELMHOLTZ und PIOTROWSKI[2] bei tropfbaren Flüssigkeiten auch für die Gase den sogenannten Gleitungskoeffizienten ζ ein. Derselbe ist das Verhältnis zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung η und jenem der äußeren ε, also

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon} \quad ,$$

was nach den obigen Bemerkungen tatsächlich als Maß der Gleitung angesehen werden kann. Da für die Molekeln selbst die glatteste Fläche noch als sehr rauh angesehen werden muß, so ist vorauszusehen, daß nicht alle Molekeln, welche unter gleichem Winkel auf eine feste Fläche auftreffen, auch unter demselben Winkel wieder reflektiert werden, sondern daß die Gasmolekeln nach der Zurückwerfung die verschiedensten Richtungen haben können. Nehmen wir, wie es anfangs immer geschehen ist, an, die fortschreitende Bewegung des Gases sei unmittelbar an der Wand gleich jener der Wand selbst, so wäre die Gleitung gleich Null zu setzen. Für diesen Fall müßte angenommen werden, daß die Geschwindigkeit der Strömung jener Teilchen, welche gegen die Wand fliegen, durch jene, welche von der Wand kommen, vollständig aufgehoben würde. Der Geschwindigkeitsverlust einer Molekel beim Stoß auf die Wand müßte demnach gleich der doppelten Strömungsgeschwindigkeit sein. In Wirklichkeit wird aber dieser Grenzfall nicht eintreten, sondern nur ein Bruchteil davon, so daß der Verlust gleich βu, wenn β eine Zahl zwischen 0 und 2 und u die Strömungsgeschwindigkeit ist. Da, wie man leicht findet, die Zahl der Stöße auf die Flächeneinheit gleich

$$\tfrac{1}{4} N c$$

ist, so beträgt demnach die äußere Reibung für die Flächeneinheit

$$\tfrac{1}{4} \beta N m c u \quad ,$$

da ja dieselbe nichts anderes als der Verlust an Bewegungsgröße ist, welchen die Molekeln an der Wand erleiden. Nach den Untersuchungen von KUNDT und WARBURG dürfte

$$\beta = \tfrac{5}{4} \quad ,$$

demnach der Koeffizient der äußeren Reibung

$$\varepsilon = \tfrac{5}{16} N m c$$

sein. Da

$$m N = \varrho$$

die Dichte des Gases ist, so heißt das, daß die äußere Reibung, wie tatsächlich beobachtet wurde, der Dichte des Gases proportional ist. Die Gleitungskonstante wird schließlich

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon} = \frac{4}{3\beta} l \quad .$$

Sie ist also der Weglänge der Molekeln einfach proportional, woraus unmittelbar hervorgeht, daß die Gleitung um so weniger bemerkbar, je dichter das Gas ist.

---

[1] O. E. MEYER, Gasth., p. 205; math. Zus. p. 114. — [2] HELMHOLTZ u. PIOTROWSKI, Wien. Ber. 40. 607. 1860.

Digitized by Google

Was die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur anbelangt, so würde aus der Formel

$$\eta = \frac{1}{3} N m c l$$

hervorgehen, daß der Reibungskoeffizient der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, da ja c^2 proportional der absoluten Temperatur ist. Tatsächlich haben alle Untersuchungen (s. Artikel „Reibung") gezeigt, daß die innere Reibung mit der Temperatur wächst, daß jedoch keine Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur vorhanden ist. Die Erklärung dafür muß darin gesucht werden, daß die mittlere Weglänge l eine Funktion der Temperatur ist. Es laufen daher auch alle dahin gehenden Theorien darauf hinaus, durch Annahme von Kräften, welche die Gasmolekeln aufeinander ausüben, die Formeln für die mittlere Weglänge derart umzugestalten, daß sie eine Funktion der Temperatur wird und so eine Erklärung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur ermöglicht. Alle diese Theorien treffen jedoch auch nur teilweise das wirkliche Verhalten der Gase, so daß wir uns mit dem bloßen Hinweis auf die bereits früher angeführten und die hier folgenden Abhandlungen begnügen wollen.

B. G. TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. **33**. 65—95. 1886. — S. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) **30**. 298—317. 1890. — W. SUTHERLAND, ibid. (5) **36**. 507—531. 1893.

Da der Reibungskoeffizient eine experimentell genau bestimmbare Größe ist, so ist uns damit ein Mittel an die Hand gegeben, den wirklichen Wert der mittleren Weglänge kennen zu lernen, indem wir für denselben

$$l = \frac{3\eta}{\varrho c}$$

erhalten, wobei η, ϱ und c meßbare Größen sind. Wenden wir diese Formel auf die atmosphärische Luft an, so ist allerdings zu bedenken, daß dieselbe ein Gasgemenge ist, daß die mittlere Weglänge also ein Mittelwert der Weglängen der Sauerstoff- und Stickstoffmolekeln ist. Für dieselbe findet man beim Druck einer Atmosphäre

$$l = 96 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm} \quad ,$$

wenn wir nach O. E. MEYER[1] für die Temperatur 0°

$$\eta = 0{,}000172 \quad , \quad c = 447\ \mathrm{m} \quad , \quad \varrho = 0{,}0012932$$

setzen. Für die Zahl der Zusammenstöße einer Luftmolekel in der Sekunde folgt daraus

$$\frac{c}{l} = 4650 \text{ Millionen} \quad .$$

	Molekular- Formel	Molekular- Gewicht	Reibungskoeffizient	Weglänge	Stoßzahl
Wasserstoff	H_2	2	0,000084	0,0000178	9520 Mill.
Ammoniak	NH_3	16,94	098	71	8160 „
Wasserdampf	H_2O	17,88	097	71	7980 „
Kohlenoxyd	CO	27,79	167	95	4800 „
Stickstoff	N_2	27,88	167	95	4780 „
Stickoxyd	NO	29,82	168	94	4750 „
Sauerstoff	O_2	31,76	191	102	4180 „
Kohlensäure	CO_2	43,67	145	65	5530 „
Cyan	C_2N_2	51,70	097	40	8250 „
Chlor	Cl_2	70,38	128	46	6270 „

[1] O. E. MEYER, Gasth., p. 190.

Digitized by Google

In vorstehender Tabelle seien noch für einige Gase die Weglänge und Stoßzahl nebst den zugehörigen Größen, aus welchen sie sich berechnen lassen, gegeben. Diese Angaben sind einer größeren, von O. E. MEYER[1] zusammengestellten Tabelle entnommen.

Die Weglängen sind in Zentimeter angegeben und gelten bei einer Temperatur von 0^0 C und für einen Druck von 76 cm Quecksilbersäule.

Drei wichtige und gleichzeitig interessante Größen hat uns bis jetzt die kinetische Theorie ihrem wirklichen Werte nach kennen gelehrt, die Geschwindigkeit, die mittlere Weglänge und die Stoßzahl der Molekeln.

Bedeutend verwickelter als bei den Gasen würde sich eine strenge kinetische Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten gestalten. Haben wir ja doch schon bei der Berechnung der mittleren Weglänge gesehen, auf welche Schwierigkeiten wir stoßen, sobald die Dichte des Gases eine gewisse Größe überschreitet, so daß wir uns bezüglich der Flüssigkeiten begnügen mußten, einen angenäherten Wert der mittleren Weglänge herzuleiten. In gleicher Weise wollen wir es auch versuchen, für die innere Reibung der Flüssigkeiten einen mathematischen Ausdruck zu gewinnen.[2]

„Stellen wir uns vor, wir hätten zwei parallele, ebene, horizontale Platten. Die untere befinde sich in Ruhe, die obere bewege sich in einer bestimmten Richtung mit der Geschwindigkeit u, ohne daß sie dabei ihre eigene Ebene verläßt, so daß der Abstand a der beiden Platten stets konstant bleibt. Zwischen den beiden Platten befinde sich eine Kugel vom Radius r. Dieselbe habe eine Geschwindigkeit c senkrecht zu den Platten und zwar soll c gegen u sehr groß sein. So oft die Kugel gegen eing Platte stößt, soll sie sofort reflektiert werden, als wäre sie vollkommen elastisch. Wird außerdem der Elastizitätskoeffizient sehr groß angenommen, so wird die Zeit, während welcher die Kugel ihre Bewegungsrichtung umkehrt, verschwindend klein ausfallen. Immerhin soll diese Zeit genügen, der Kugel in der Richtung der Plattenebene jene Geschwindigkeit zu erteilen, welche die Platte selbst hat. Das heißt, so oft die Kugel die untere Platte trifft, muß ihre Geschwindigkeit parallel zu den Platten gleich Null, beim Auftreffen auf die obere Platte gleich u werden. Das bedeutet nichts anderes, als daß bei jedem Zusammenstoße mit der unteren Platte an dieselbe die Bewegungsgröße $m u$ abgegeben wird, wenn m die Masse der Kugel ist, und zwar sucht diese Bewegungsgröße der Platte eine Geschwindigkeit in der Bewegungsrichtung der oberen Platte zu erteilen." Das Entgegengesetzte findet bei dieser statt. Sie erhält einen Zug, welcher ihrer Bewegungsrichtung entgegenwirkt. Wie leicht zu finden, ist die Zahl der Stöße, welche eine Platte in der Zeiteinheit von der Kugel erfährt,

$$Z = \frac{c}{2(a - 2r)} \quad ,$$

die Kraft, welche also auf jede Platte in der Richtung der Plattenebene wirkt, ist

$$\frac{m u c}{2(a - 2r)} \quad ,$$

sie wird

$$K = \frac{m N u c}{2(a - 2r)} = \frac{m N c}{2 l} u \quad , \tag{37}$$

wenn N Kugeln vorhanden sind, wobei

$$l = a - 2r$$

[1] O. E. MEYER, Gasth., p. 190. — [2] Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. **102**. 253. 1893; **103**. 251. 1894; **111**. 697. 1902.

Digitized by Google

die Weglänge ist, welche eine Kugel zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen zurücklegt. Diesen Fall wollen wir nun auf die Flüssigkeiten übertragen und damit eine Erklärung für die innere Reibung derselben geben.

Wir legen durch die Flüssigkeit horizontale Ebenen, welche voneinander um den Abstand zweier Molekeln entfernt sind. Dieser Abstand wird sich nur um wenig von dem Durchmesser einer Molekel unterscheiden. Wir wollen ihn daher gleich $2r$ setzen, indem wir uns die Molekeln als Kugeln vom Radius r denken. Dieselben sollen sich wie die Kugeln bei unserem oben erwähnten Falle senkrecht zwischen den Ebenen mit der Geschwindigkeit c hin und her bewegen. Die unterste Ebene sei in Ruhe, die oberste bewege sich mit einer bestimmten konstanten Geschwindigkeit. Ist der Bewegungszustand in der Flüssigkeit stationär geworden, so muß sich jede Zwischenebene mit konstanter Geschwindigkeit bewegen, das ist aber nur möglich, wenn sie von der einen Seite so viel Bewegungsgröße empfängt, als sie nach der anderen abgibt und für sämtliche Ebenen ist dieser Fall wiederum nur möglich, wenn das Geschwindigkeitsgefälle in der Flüssigkeit ein konstantes ist. Dasselbe erhalten wir, wenn wir den Geschwindigkeitsunterschied zweier beliebigen benachbarten Ebenen durch ihren Abstand $2r$ dividieren. Es ist also

$$\frac{du}{dz} = \frac{u_2 - u_1}{2r} \quad ,$$

wenn die oberhalb liegende Ebene die Geschwindigkeit u_2, die darunter befindliche u_1 besitzt. Für die verzögernde Kraft auf die Flächeneinheit der oberen Schicht erhalten wir demnach

$$\eta \frac{du}{dz} = \eta \frac{u_2 - u_1}{2r} \quad ,$$

wenn η der Reibungskoeffizient der Flüssigkeit ist. Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit N, so ist jene Zahl, welche zwischen zwei Ebenen auf die Flächeneinheit entfällt, $2rN$, und die in der Zeiteinheit übergeführte Bewegungsgröße nach Gleichung (37)

$$\frac{rNmc}{l}(u_2 - u_1) \quad .$$

Wollen wir jetzt die Formel nicht mehr auf unseren fingierten Fall, sondern überhaupt auf die Flüssigkeitsreibung anwenden, so brauchen wir die Ebenen zwischen den Molekeln bloß wegzulassen und zu bedenken, daß sich die Molekeln nicht nach einer, sondern nach allen Richtungen des Raumes bewegen. Diese Bewegung läßt sich aber durch drei aufeinander senkrechte ersetzen. Wir wollen daher für die Zahl der Zusammenstöße nur den dritten Teil der obigen einführen. Dann wird die in der Zeiteinheit von einer Molekelschicht auf die nächste übertragene Bewegungsgröße gleich

$$\frac{rNmc}{3l}(u_2 - u_1)$$

sein, und diese Größe ist wiederum gleich $\eta \frac{u_2 - u_1}{2r}$. Daraus folgt aber

$$\eta = \frac{2r^2 Nmc}{3l} = \frac{2r^2 \varrho c}{3l} \quad ,$$

wenn wir

$$Nm = \varrho$$

setzen, wobei ϱ nichts anderes als die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Digitized by Google

Für l haben wir nun die mittlere Weglänge der Flüssigkeitsmolekeln einzusetzen. Für dieselbe fanden wir Gleichung (19)

$$l = \frac{3}{4} d \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right) .$$

Wenn wir noch die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln

$$d = 2r$$

setzen, was ja nahezu der Fall ist, so

$$l = \frac{3}{2} r \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)$$

und

$$\eta = \frac{4 r \varrho c}{9\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)} .$$

Diese Gleichung unterscheidet sich vom Reibungskoeffizienten der Gase wesentlich dadurch, daß mit wachsender Temperatur η abnimmt, da die Größe $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)$ ziemlich rasch zu-, während der Radius der Molekeln r abnimmt. Wir nehmen nämlich mit CLAUSIUS (p. 732) an, daß mit steigender Temperatur Dissoziation, mit abnehmender Assoziation der Flüssigkeitsmolekeln erfolgt. Es muß somit mit wachsender Temperatur die mittlere Zahl der Atome, welche eine Molekel bilden, und somit auch deren Größe kleiner werden. Sonst läßt sich aus der Formel wenig herauslesen, doch wir werden später kennen lernen, daß sie in sehr einfacher Beziehung zur Wärmeleitung der Flüssigkeit steht.

Wärmeleitung.

Besitzt ein Körper nicht an allen Stellen dieselbe Temperatur, so strömt die Wärme von den Punkten höherer zu jenen tieferer Temperatur. Je größer dabei unter sonst gleichen Umständen die in der Zeiteinheit überströmende Wärmemenge ist, desto besser leitet der Körper die Wärme. Als Maß der Wärmeleitungsfähigkeit kann daher die Wärmemenge gelten, welche für eine bestimmte Anordnung in einer bestimmten Zeit durch einen bestimmten Querschnitt des Körpers geht. Die Wärmemenge dW, welche in der Sekunde durch ein Flächenelement $dx\,dy$ des Körpers wandert, ist der Fläche des Elements und dem Temperaturgefälle du/dz nach der Normale des Flächenelements proportional, kann also dargestellt werden durch

$$dW = -\varkappa \frac{du}{dz} dx\,dy \quad ,$$

wobei $\varkappa$ eine von der Natur des Körpers abhängige Konstante ist, die wir die Wärmeleitungsfähigkeit des Körpers nennen. Das negative Vorzeichen rührt davon her, daß die Wärme von den Punkten höherer zu jenen tieferer Temperatur strömt (s. Artikel „Wärmeleitung“). Die Buchstaben x, y, z sollen sich auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem beziehen. Ist die Temperatur in allen Punkten einer jeden zur (xy) parallelen Ebene für alle Zeiten konstant, so ist für jede solche Ebene du/dz eine konstante Größe. Es passiert daher die Flächeneinheit unserer Ebene in der Sekunde eine Wärmemenge

$$W = -\varkappa \frac{du}{dz} .$$

Digitized by Google

Wird

$$\frac{du}{dz} = -1 \quad ,$$

d. h. fällt auf der Strecke Eins parallel zur z-Achse die Temperatur um 1^0 ab, so wird

$$W = \varkappa \quad .$$

Mithin ist die Wärmeleitungsfähigkeit jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit beim Temperaturgefälle Eins passiert.

Nachdem wir bereits die Ursache der inneren Reibung der Gase kennen, gestaltet sich die Erklärung der Wärmeleitung ungemein einfach. Da wir unter der Wärmemenge, welche ein Körper enthält, nichts anderes als die Gesamtheit der Energie der kleinsten Teilchen verstehen, so ist die Wärmeleitungsfähigkeit natürlich nichts anderes als jener Betrag von Energie, welcher unter den obigen Bedingungen die Querschnittseinheit des Körpers passiert. Dieser Transport von Energie wird wiederum durch das Hin- und Herfliegen der Molekeln bewirkt, indem jene Molekeln, welche aus warmen Schichten kommen, Energie an die kälteren Schichten abgeben, während jene Molekeln, welche aus kälteren in warme Schichten fliegen, infolge der Zusammenstöße einen Energiezuwachs erfahren. Wie also beim Vorgang der inneren Reibung infolge der Zusammenstöße der Molekeln beständig ein Plus von Bewegungsgröße von den schnelleren zu den langsamer bewegten Schichten übergeführt wird, so wird aus demselben Grunde bei verschiedener Temperatur der Schichten Energie von den wärmeren zu den kälteren Schichten wandern.

Auf Grund der obigen Anordnung wollen wir annehmen, die Temperatur des Gases sei eine lineare Funktion von z, also

$$T = T_0 + \frac{dT}{dz} z \quad ,$$

wobei T_0 die absolute Temperatur in der (xy)-Ebene bedeutet. Wollen wir nun die Wärmemenge kennen lernen, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit einer zur (xy) parallelen Ebene passiert, so brauchen wir bloß jede Molekel, welche die Ebene durchfliegt, mit

$$m\gamma\left(T_0 + \frac{dT}{dz} z\right)$$

zu multiplizieren und sodann in entsprechender Weise den Integralwert über sämtliche Molekeln zu bilden. Bedeutet nämlich m die Masse einer Molekel, γ die auf die Masseneinheit bezogene spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen (s. p. 722) und z die Höhe jener Schicht, aus welcher die Molekel kommt, so ist $m\gamma\left(T_0 + \frac{dT}{dz} z\right)$ nichts anderes als der Wärmeinhalt der Molekel. Dasselbe Verfahren hatten wir bei der Theorie der inneren Reibung zu beobachten. Nur hatten wir dort einer jeden Molekel die Bewegungsgröße $m\left(u_0 + \frac{du}{dz} z\right)$ zuzuschreiben. Setzen wir also anstatt m das Produkt $m\gamma$, anstatt der Geschwindigkeit u die Temperatur T, so erhalten wir unmittelbar aus der Formel für die innere Reibung jene für die Wärmeleitung. Für erstere erhielten wir (p. 737)

$$\eta = \tfrac{1}{3} c N m l = \tfrac{1}{3} \varrho c l \quad .$$

Mithin ergibt sich für die Wärmeleitung die Gleichung

$$\varkappa = \tfrac{1}{3} c N m l \gamma = \tfrac{1}{3} \varrho c l \gamma \quad .$$

Digitized by Google

Wie für die Reibung liegen auch für die Wärmeleitung eine Reihe von Arbeiten vor. Es seien hier jene von MAXWELL[1], CLAUSIUS[2], STEFAN[3], v. LANG[4], BOLTZMANN[5], O. E. MEYER[6], BURBURY[7] erwähnt.

Indem wir die Wärmeleitung als ein Analogon der inneren Reibung auffaßten, ließen wir einige Umstände unberücksichtigt, von denen man von vornherein nicht weiß, ob sie auf die Wärmeleitung nicht von Einfluß sind. Bei der Reibung ist nämlich die Dichte des Gases an allen Punkten konstant, desgleichen auch die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung der Molekeln. Dies ist bei der Wärmeleitung nicht der Fall, da wir es hier ja mit einem Gase zu tun haben, dessen Temperatur sich von Schicht zu Schicht ändert. Da der Druck des Gases allseits konstant sein muß, so folgt daraus, daß an Stellen höherer Temperatur das Gas weniger dicht ist als an kälteren Stellen, daß ferner auch die Molekeln in wärmeren Schichten eine größere Geschwindigkeit haben als jene der kälteren. Bei genauer Ableitung der Wärmeleitungsfähigkeit ist dies zu berücksichtigen. Doch gelangten auch hier, ebenso wie bei den Versuchen einer exakten Theorie der inneren Reibung, die verschiedenen Forscher zu verschiedenen Resultaten. Natürlich unterscheiden sich alle wiederum nur durch einen konstanten Faktor. Während nämlich aus unserer Theorie sich zwischen den Reibungskoeffizienten η und der Wärmeleitungsfähigkeit $\varkappa$ die Beziehung

$$\varkappa = \eta \gamma$$

ergibt, haben wir allgemeiner zu schreiben

$$\varkappa = \varepsilon \eta \gamma \quad ,$$

wobei ε ein Faktor ist, für den, wie schon gesagt, verschiedene Werte angegeben werden, welche zwischen den Grenzen 0,5 und 2,5 liegen. Aus den Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß etwa

$$\varepsilon = 1{,}6$$

am besten die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt.

Wir konnten uns erlauben, die oben erwähnten Tatsachen, daß wir in verschiedenen Schichten des Gases verschiedene Dichte und verschiedene molekulare Geschwindigkeit haben, zu vernachlässigen, weil wir bereits in der Theorie der inneren Reibung den wahren Wert der mittleren Weglänge der Molekeln kennen gelernt haben. Wir wissen, daß die mittlere Weglänge eine ungemein kleine Größe ist. Nun findet aber die Bewegung der Molekeln hauptsächlich in Räumen statt, deren Dimension der Größenordnung der mittleren Weglänge entspricht. Für so kleine Räume kann man aber ohne weiteres annehmen, daß wir es mit einer an allen Punkten des Raumes konstanten Dichte und gleicherweise konstanten mittleren Geschwindigkeit der Molekeln zu tun haben. Wir konnten uns daher mit Recht erlauben, die Theorie der Wärmeleitung in gleicherweise wie die der inneren Reibung zu behandeln.

Unsere Theorie gibt also vorerst das wichtige Resultat, daß zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung eine sehr einfache Beziehung besteht. Aus der folgenden Tabelle, deren Daten nach den Angaben von O. E. MEYER[8] zusammengestellt sind, ist ersichtlich, inwieweit die Theorie mit der Beobachtung übereinstimmt, wenn wir $\varkappa = 1{\cdot}6027\, \eta \gamma$ setzen.

---

[1] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **20.** 31. 1860; **35.** 214. 1868. — [2] R. CLAUSIUS, Gasth., p. 105—156. — [3] J. STEFAN, Wien. Ber. **47.** (2) 81. 1863; **72.** (2) 74. 1875. — [4] V. v. LANG, ibid. **64.** (2) 485. 1871; **65.** (2) 415. 1872; POGG. Ann. **145.** 290. 1871; **148.** 157. 1872. — [5] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **66.** (2) 330. 1872; **72.** (2) 458. 1875; **94.** (2) 891. 1887; Gasth., p. 86. 176. — [6] O. E. MEYER, Gasth., p. 278—296; math. Zus. p. 122—128. — [7] S. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) **30.** 298—317. 1890. — [8] O. E. MEYER, Gasth., p. 294.

Digitized by Google

	γ	η	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ beob.
Luft	0,1701	0,0001796	0,0000490	0,0000483 561
Wasserstoff . .	2,4269	0,000089	0,0003442	0,0003372
Kohlenoxyd . .	0,1782	168	0,0000451	0,0000498
Stickstoff . . .	0,1738	177	492	512
Sauerstoff . . .	0,1563	196	491	551
Kohlensäure . .	0,1466	139	327	335
Stickoxydul . .	0,1488	136	316	353
Äthylen . . .	0,2782	092	418	395

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß eine strenge Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nicht vorhanden ist.

Insoweit wir die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen als unabhängig vom Druck und von der Temperatur ansehen, also γ gleich einer Konstanten setzen können, muß natürlich für die Abhängigkeit der Wärmeleitungsfähigkeit vom Druck und von der Temperatur genau dasselbe gelten wie für den Reibungskoeffizienten. Wir erhalten also vor allem das zuerst von Maxwell ausgesprochene Gesetz: Die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase ist vom Druck derselben unabhängig, was auch zuerst von Stefan und später von anderen für verschiedene Gase bestätigt worden ist. (S. Artikel „Wärmeleitung der Gase".)

Bezüglich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur hätten wir wie bei der inneren Reibung der Gase zu erwarten, daß sie der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Dort hat sich aber gezeigt, daß die innere Reibung rascher zunimmt. Gleicherweise findet das auch bei der Wärmeleitung statt. Aus den diesbezüglichen Versuchen von Winkelmann (s. Artikel „Wärmeleitung") geht hervor, daß für jene Gase, deren spezifische Wärme γ von der Temperatur unabhängig ist, innere Reibung und Wärmeleitung in gleichem Maße mit der Temperatur wachsen, so daß mit dieser Beschränkung wie in dem früheren Falle die Gleichung

$$\varkappa = \varepsilon \eta \gamma$$

den Tatsachen vollkommen entspricht.

Der Umstand, daß die Wärmeleitung rascher wächst als die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, findet ebenfalls genau dieselbe Erklärung wie die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur (p. 744). Man muß annehmen, daß die mittlere Weglänge eine Funktion der Temperatur ist.

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß durch die Gleichung

$$\varkappa = \tfrac{1}{3} \varrho c l \gamma \quad ,$$

die wir auch

$$l = \frac{3\varkappa}{\varrho c \gamma}$$

schreiben können, die Möglichkeit gegeben ist, den absoluten Wert der mittleren Weglänge zu finden. Wie aus dem früheren hervorgeht, muß diese Gleichung Werte ergeben, welche in der Größenordnung mit jenen, die man aus der inneren Reibung ableitet, übereinstimmen, indem die nach den verschiedenen Methoden gefundenen l nicht mehr voneinander abweichen können, als die beobachteten Werte der Wärmeleitungsfähigkeit und inneren Reibung von der theoretischen Gleichung

$$\varkappa = \eta \gamma \quad .$$

Wir machen jetzt einen Sprung von den Gasen zu den Flüssigkeiten und suchen eine Formel der Wärmeleitung derselben auf gleichem Wege zu gewinnen,

Digitized by Google

der uns die Gleichung für die innere Reibung ergab. Natürlich handelt es sich uns auch hier wie dort nur um eine angenähert richtige Darstellung.[1]

„Stellen wir uns vorerst zwei parallele, ebene, horizontale Platten vom Abstand a vor. Zwischen denselben befinde sich eine Kugel vom Radius r, welche eine Bewegungsrichtung senkrecht gegen die beiden Platten besitzt. So oft die Kugel eine der Platten trifft, wird sie reflektiert, so daß sie beständig zwischen den beiden Platten hin und her fliegt. Wir setzen nun voraus, daß, so oft die Kugel die obere Platte verläßt, sie mit einer Geschwindigkeit c_1 nach unten fliegt. Nach der Reflexion an der unteren Platte soll sie jedoch mit der Geschwindigkeit c_2 wieder emporfliegen. Hat die Kugel eine Masse m, so folgt daraus, daß durch das Hin- und Herfliegen der Kugel beständig Energie von der oberen Platte an die untere abgegeben werden muß, wenn

$$c_1 > c_2$$

ist, und zwar ist nach jedem Hin- und Hergang die übertragene Energiemenge

$$\frac{m c_1^2}{2} - \frac{m c_2^2}{2} \quad .\text{“}$$

Führen wir diese Annahme in derselben Weise wie bei der inneren Reibung (p. 746) weiter durch, so erhalten wir für die in der Zeiteinheit von oben nach unten von N Kugeln getragene Energiemenge

$$E = \frac{N m c (c_1^2 - c_2^2)}{4 l} \quad ,$$

wobei c ein Mittelwert von c_1 und c_2 ist. „Indem wir durch die Flüssigkeit parallele Ebenen vom Abstand des Durchmessers einer Molekel legen, erhalten wir für die Energiemenge, welche in der Zeiteinheit übertragen wird,

$$\frac{r N m c}{6 l} (c_1^2 - c_2^2) \quad ,$$

wenn c_1 und c_2 jene mittleren Geschwindigkeiten der Molekeln sind, welche den Temperaturen t_1 und t_2 der beiden benachbarten Ebenen entsprechen. Dabei muß noch vorausgesetzt werden, daß die Molekeln jene Geschwindigkeit im Mittel annehmen, welche der Schichte zukommt, in der die Zusammenstöße stattfinden.“

Wir können die kinetische Energie einer Molekel

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m_0 c_0^2}{2} (1 + \gamma t)$$

setzen, wenn $m_0 c_0^2/2$ die entsprechende Energie der Molekel bei 0^0 bedeutet, wobei für Flüssigkeiten innerhalb eines größeren Temperaturintervalls γ ebenfalls eine Funktion der Temperatur wird. Wir nehmen also wiederum die Masse der Flüssigkeitsmolekeln mit der Temperatur veränderlich an, da mit wachsender Temperatur fortschreitende Dissoziation der Molekeln erfolgt. „Für die Wärmeleitungsfähigkeit können wir nun schreiben:

$$\varkappa = \frac{r N m c}{6 l} (c_1^2 - c_2^2) = \frac{r N m c}{6 l} c_0^2 \gamma (t_1 - t_2) \quad .$$

Da aber der Abstand unserer zwei Ebenen gleich $2r$ ist, so ist auch für das Temperaturgefälle Eins

$$t_1 - t_2 = 2r \quad ,$$

[1] Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. **102**. 483. 1893.

Digitized by Google

mithin

$$\varkappa = \frac{r^2 N m c}{3 l} c_0^2 \gamma = \frac{r^2 \varrho c}{3 l} c_0^2 \gamma \quad ,$$

da

$$N m = \varrho$$

(Dichte der Flüssigkeit) ist. Eigentlich hätten wir $N_0 m_0$ anstatt $N m$ zu schreiben. Da sich aber innerhalb eines nicht zu großen Temperaturintervalls die Dichte ϱ der Flüssigkeit nur sehr wenig ändert, so können wir sie in unserem Falle als konstant betrachten.

Unsere Gleichung gewinnt Interesse, wenn wir sie in Beziehung mit der inneren Reibung bringen. Für den Reibungskoeffizienten fanden wir (p. 746)

$$\eta = \frac{2 r^2 \varrho c}{3 l} \quad ,$$

woraus folgt

$$\frac{\varkappa}{\eta} = \frac{c_0^2 \gamma}{2} \quad .$$

Bedenken wir noch, daß sich sowohl $\varkappa$ als η mit der Temperatur in verschiedener Weise ändern, so folgt, daß auch, wie wir schon oben bemerkten, γ von der Temperatur abhängig ist.

Was den Wert von c_0^2 anbelangt, so kann derselbe bei den verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden ausfallen, da er innerhalb sehr weiter Grenzen liegen kann. Daraus ersieht man, daß der Quotient $\varkappa/\eta$ je nach der Natur der Flüssigkeit die verschiedensten Werte annehmen kann, was die Beobachtung auch tatsächlich ergeben hat.

Die Größe $m c^2/2$ ist die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, also ein Teil der Gesamtenergie derselben. $\frac{m_0 c_0^2}{2} \gamma$ ist sodann die Zunahme dieser Teilenergie, wenn die Temperatur der Flüssigkeit um 1^0 erhöht wird. Beziehen wir dies auf die Masseneinheit der Flüssigkeit, so ist $c_0^2 \gamma/2$ ein Teil der spezifischen Wärme C, da ja die spezifische Wärme nichts anderes als die Vermehrung der Gesamtenergie in der Masseneinheit Flüssigkeit bedeutet, wenn die Temperatur um 1^0 erhöht wird. Nun ist aber

$$\frac{c_0^2 \gamma}{2} = \frac{\varkappa}{\eta} \quad ,$$

woraus also folgt, daß

$$\frac{\varkappa}{\eta} < C$$

sein muß. Diese Folgerung trifft, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, auch in allen Fällen zu

	$\varkappa$	η	C	$\frac{\varkappa}{\eta}$
Wasser	0,000124	0,013	1,000	0,095
Alkohol	0,000487	0,0153	0,566	0,032
Äther	0,000405	0,0026	0,520	0,156
Chloroform	0,000367	0,0065	0,233	0,056

Diese Tabelle bestätigt nicht nur unsere Behauptung, sondern sie zeigt gleichzeitig, entsprechend den früher gemachten Auseinandersetzungen (p. 720),

Digitized by Google

daß die Energie der fortschreitenden Bewegung bei den Flüssigkeitsmolekeln nur ein sehr kleiner Teil der Gesamtenergie ist.

Wir werden noch Gelegenheit haben, auf die interessante Beziehung zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten zurückzukommen.

Diffusion.

Schichtet man in einem Gefäß zwei Gase so übereinander, daß sich das leichtere oben befindet, so vermischen sich im Laufe der Zeit beide Gase, bis ein jedes an allen Stellen des Gefäßes dieselbe Dichte besitzt. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen Diffussion, und man hat den äußeren Vorgang derselben in analoge Formeln gebracht wie die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung (s. Artikel „Diffusion"). Ist die Richtung, in welcher die Wanderung der Gase stattfindet, durch eine Gerade, deren Länge von einem beliebigen Punkte aus wir x nennen wollen, bestimmt, so erfolgt die Wanderung des einen Gases, dessen Partialdruck an der Stelle x wir p_1 nennen wollen, nach der Gleichung

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} \quad , \tag{38}$$

in welcher die Konstante δ den Namen Diffusionskoeffizient führt. Es handelt sich uns nun darum, im folgenden diese Gleichung aus der kinetischen Theorie der Gase abzuleiten.

Daß die Mischung zweier Gase nur verhältnismäßig langsam vor sich gehen kann, hat schon CLAUSIUS in seinen Arbeiten über die mittlere Weglänge der Gasmolekeln erklärt. Je kleiner die Weglänge und die wirkliche Geschwindigkeit der Gasmolekeln ist, desto langsamer werden sich die Gase mischen, indem infolge der Zusammenstöße die Molekeln immer von neuem von ihrer Bahn abgelenkt werden. Auf Grund dieser Anschauungsweise wurde die Theorie der Diffusion zuerst von MAXWELL[1] entwickelt, mit welcher diejenige STEFANS[2] in mehrfacher Hinsicht übereinstimmt. Wir wollen uns im folgenden dem Entwickelungsgang, welcher von O. E. MEYER[3] herrührt, anschließen.

Sind in einem Gefäß zwei Gase gleichzeitig vorhanden, so gilt für dieselbe das DALTONsche Gesetz

$$p_1 + p_2 = p \quad ,$$

wenn wir unter p_1 und p_2 die Partialdrucke, unter p den Gesamtdruck der Gase verstehen. Demnach muß

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = 0$$

sein, da ja p eine an allen Punkten des Gefäßes konstante Größe ist. Mithin

$$\frac{dp_1}{dx} = - \frac{dp_2}{dx} \quad .$$

Wir machen nun die Annahme, wir hätten in einem aufrechtstehenden zylindrischen Gefäß zwei Gase so übereinander geschichtet, daß sie parallel zur Zylinderachse gegeneinander wandern, und daß an allen Stellen eines Querschnittes senkrecht auf die Zylinderachse p_1 also auch p_2 konstant ist. Sehen wir die Zylinderachse gleichzeitig als x-Achse an, so gibt dp_1/dx die Druckänderung des oberen Gases in der Richtung von oben nach unten, $-dp_1/dx$

[1] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **20.** 21. 1860; **35.** 199. 1868. — [2] J. STEFAN, Wien. Ber. **65.** (2) 323. 1872. — [3] O. E. MEYER, Gasth. p. 248—277; math. Zus. p. 116—121.

Digitized by Google

jene des zweiten Gases ebenfalls in der Richtung von oben nach unten. Wir wählen nun unsere Anordnung so, daß dp_1/dx eine konstante Größe, mithin

$$\frac{d^2 p_1}{dx^2} = 0$$

ist. Es geht dann die Gleichung (38) in die einfachere

$$\delta \frac{dp_1}{dx} = -C$$

über, und wir verstehen unter C jenes Gasvolumen, bezogen auf den Normaldruck p, welches in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit wandert. Da

$$p_1 = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} \quad , \qquad p_2 = \frac{N_2 m_2 c_2^2}{3} \quad ,$$

so muß auch wegen

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2 \quad , \qquad N_1 + N_2 = N$$

und

$$\frac{dN_1}{dx} = -\frac{dN_2}{dx} = \text{const.}$$

sein. Da die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit für alle Punkte unseres Gefäßes dieselbe sein muß, so ist auch der Diffusionskoeffizient δ für beide Gase derselbe.

Setzen wir

$$\frac{dN_1}{dx} = -\alpha \quad ,$$

so

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x \quad , \qquad N_2 = \mathfrak{N}_2 + \alpha x \quad ,$$

wenn die Werte von N_1 bezüglich N_2 für $x = 0$ entsprechend $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ sind. Und es ist jetzt unsere Aufgabe, zu untersuchen, wieviel Molekeln eines jeden Gases in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passieren. Wir werden finden, daß infolge der oben erfolgten Anordnung mehr Molekeln des ersten Gases in der Richtung der x als entgegengesetzt wandern. Die Differenz beider Zahlen ergibt dann die von der einen Seite nach der anderen des Querschnittes übergetretene Gasmenge, aus welcher sich sodann die Größe des Diffusionskoeffizienten berechnen läßt.

Denken wir uns in der Entfernung x zwei zur (yz)-Ebene parallele Ebenen, welche um dx voneinander abstehen. Aus diesen schneiden wir die Flächeneinheit heraus, so daß ein Zylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. In demselben befinden sich dann $N_1 dx$ Molekeln des einen Gases. Die mittlere Weglänge einer Molekel desselben sei l_1, die Geschwindigkeit c_1, so erfolgen in unserem Zylinder in der Zeiteinheit

$$\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$$

Zusammenstöße. Das heißt, ebensoviel Molekeln fliegen in der Zeiteinheit von unserem Zylinder aus. Von diesen $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Molekeln legen

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2} dx\, dr$$

Digitized by Google

(s. p. 736) einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurück. Nennen wir den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der negativen Richtung der x-Achse einschließt, ϑ, so werden alle Molekeln, für welche

$$r \cos \vartheta > x$$

ist, die (yz)-Ebene passieren. Die Zahl, welche unter dem Winkel ϑ ausfliegt, ist

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \sin\vartheta\, d\vartheta$$

(p. 696), mithin die Gesamtzahl, welche die (yz)-Ebene passieren kann.

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \int_0^{\arccos \frac{x}{r}} \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2} dx\, dr \quad ,$$

Wollen wir alle Molekeln, welche aus einer Tiefe zwischen $x = 0$ und $x = r$ kommen, und die Flächeneinheit der (yz)-Ebene durchsetzen, so haben wir unseren Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen 0 und r zu integrieren. Dabei ist zu beachten, daß

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x$$

ist. Wir haben demnach

$$\int_0^r \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2} dr\, dx = \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dr \int_0^r (\mathfrak{N}_1 - \alpha x)\left(1 - \frac{x}{r}\right) dx =$$

$$= \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dr \left[\mathfrak{N}_1 x - \left(\alpha + \frac{\mathfrak{N}_1}{r}\right)\frac{x^2}{2} + \frac{\alpha}{r}\,\frac{x^3}{3}\right]_0^r = \left(\mathfrak{N}_1 - \frac{\alpha r}{3}\right) \frac{c_1 r e^{-\frac{r}{l_1}}}{4 l_1^2} dr \quad .$$

Integrieren wir schließlich diesen Ausdruck noch nach r zwischen den Grenzen 0 und ∞, so erhalten wir die Zahl sämtlicher Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der (yz)-Ebene in der Richtung der negativen x-Achse passieren. Dies ergibt

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4 l_1^2} \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}} dr - \frac{\alpha c_1}{12 l_1^2} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} - \frac{\alpha c_1 l_1}{6} \quad .$$

Auf ganz dieselbe Weise finden wir die Zahl der Molekeln, welche in entgegengesetzter Richtung die (yz)-Ebene passieren. Es ergibt sich dafür

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} + \frac{\alpha c_1 l_1}{6} \quad .$$

Subtrahieren wir beide Zahlen voneinander, so erhalten wir als Überschuß auf der positiven Seite der (yz)-Ebene

$$\frac{\alpha c_1 l_1}{3} \quad .$$

Digitized by Google

Auf analoge Weise ergibt sich für den Überschuß der Molekeln des zweiten Gases auf der negativen Seite

$$\frac{\alpha c_2 l_2}{3} .$$

Im allgemeinen werden natürlich die Größen $c_1 l_1$ und $c_2 l_2$ voneinander verschieden sein, d. h. es werden

$$\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$$

mehr Molekeln nach der positiven Seite der (yz)-Ebene wandern als nach der negativen. Damit demnach die Bedingung

$$N_1 + N_2 = N$$

gewahrt bleibt, werden $\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$ Molekeln des Gemisches, welches in der (yz)-Ebene vorhanden ist, nach der negativen Seite übergehen. Die Gesamtzahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes nach der positiven Richtung passieren, ist daher

$$\frac{\alpha c_1 l_1}{3} - \frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)\frac{\mathfrak{N}_1}{N} = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 \mathfrak{N}_2 + c_2 l_2 \mathfrak{N}_1) .$$

Dieselbe Zahl erhält man natürlich für das entgegengesetzt wandernde Gas. Was für die (yz)-Ebene, das gilt natürlich auch für jede parallele Ebene. Wir können daher für die Zahl der passierenden Molekeln allgemein schreiben

$$Z = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1) .$$

Bevor wir weiter gehen, wollen wir uns erst wegen einer Vernachlässigung rechtfertigen, welche wir uns bezüglich der mittleren Weglängen l_1 und l_2 erlaubt haben. Dieselben sind natürlich von dem jeweiligen N_1 und N_2 abhängig, also ebenso eine Funktion von x wie diese Größen. Beachten wir aber die geringe Größe der mittleren Weglänge, und daß die Tiefe, aus welcher die die (yz)-Ebene passierenden Molekeln kommen, in den weitaus meisten Fällen von derselben Größenordnung ist, so können wir ohne nennenswerten Fehler l_1 und l_2 als unabhängig von x annehmen. Dies dürfte natürlich nicht mehr geschehen, wenn z. B. in unserer Rechnung die Differenz der Werte von l_1 für zwei verschiedene x vorkommen würde, weil es sich dann nur um die Änderung und nicht um die wirkliche Größe von l_1 handeln würde, wie wir es in unserer Rechnung z. B. bei den Größen N_1 und N_2 sahen, weshalb wir sie auch als Funktionen von x einführen mußten.

Von früher her wissen wir, daß

$$\alpha = -\frac{dN_1}{dx}$$

ist. Es ist daher die Zahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit passieren, durch den Ausdruck

$$-\frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{dN_1}{dx}$$

gegeben. Wir denken uns nun senkrecht auf die Strömungsrichtung zwei Ebenen in der Entfernung dx voneinander, so wird durch die Flächeneinheit der ersten Ebene entsprechend dem zuletzt gefundenen Ausdruck in der Sekunde eine be-

Digitized by Google

stimmte Zahl Z Molekeln des ersten Gases gehen. In derselben Zeit werden durch die zweite Ebene eine Zahl

$$Z' = Z + \frac{\partial Z}{\partial x} dx$$

gehen. Es wird daher zwischen den beiden Ebenen ein Überschuß

$$-\frac{\partial Z}{\partial x} dx = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} dx$$

zurückbleiben, indem wir nach den oben gemachten Voraussetzungen die Glieder mit $(d N_1 / d x)^2$ vernachlässigen können. Da das Volumen, welches von unseren beiden Ebenen begrenzt wird, gleich dx ist, so können wir die Zunahme von N_1 in der Zeiteinheit auch durch $\frac{\partial N_1}{\partial t} dx$ bezeichnen, woraus folgt, daß

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{3}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}$$

ist. Multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit $m_1 c_1^2/3$ und beachten, daß

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} = p_1$$

ist, so erhalten wir

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial_2 p_1}{\partial x^2} = \delta \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} .$$

Das ist aber die eingangs erwähnte Gleichung (38) für die Diffusion, weshalb der Diffusionskoeffizient durch

$$\delta = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)$$

gegeben ist.

Es handelt sich uns jetzt darum, die entsprechenden Ausdrücke für l_1 und l_2, d. h. die mittlere Weglänge, welche eine Molekel des ersten bezw. zweiten Gases in dem Gemisch beider Gase zurücklegt, zu finden. Dazu gelangen wir am einfachsten auf folgende Weise. Der Durchmesser einer Molekel des ersten Gases sei σ_1, des zweiten σ_2. Berührt eine Molekel erster Art eine zweiter, so ist die Entfernung ihrer Mittelpunkte

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma .$$

Um die mittlere Weglänge l_1 zu finden, vergrößern wir die Radien aller Molekeln um σ_1, so ändert sich, wie wir von früher her (p. 695) wissen, in der Berechnung der mittleren Weglänge einer Molekel nichts, wenn wir dieselbe als wandernden Punkt auffassen. Dieser Punkt hat die Geschwindigkeit c_1. Wären daher alle Molekeln mit Ausnahme unseres Punktes in Ruhe, so würden in der Zeiteinheit

$$N_1 \pi \sigma_1^2 c_1$$

Zusammenstöße mit Molekeln des ersten Gases,

$$N_2 \pi \sigma^2 c_1$$

Zusammenstöße mit solchen des zweiten erfolgen. Das Resultat läßt sich unmittelbar auf Molekeln in Bewegung anwenden, wenn wir anstatt der Geschwindigkeit c_1 die relative Geschwindigkeit einführen, welche unser Punkt gegenüber den Molekeln des ersten bezw. zweiten Gases hat. Dafür fanden wir aber die Werte $4 c_1/3$ (p. 696), bezüglich $3 c_1^2 + c_2^2/3 c_1$ (p. 697), vorausgesetzt, daß

Digitized by Google

$c_1 > c_2$ ist, mithin ergibt sich für die Zahl der Zusammenstöße einer Molekel erster Art

$$Z_1 = \frac{4 N_1 \pi \sigma_1^2 c_1}{3} + \frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1} N_2 \pi \sigma^2 .$$

Nun ist aber

$$Z_1 = \frac{c_1}{l_1} ,$$

daher

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1^2} N_2 \pi \sigma^2} .$$

Berücksichtigen wir noch, daß

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2 ,$$

so wird

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3 m_2 + m_1}{3 m_2} N_2 \pi \sigma^2} .$$

Ganz analog ergibt sich für die mittlere Weglänge der Molekeln zweiter Art

$$l_2 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1 c_2} N_1 \pi \sigma^2} = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3 m_2 + m_1}{3 \sqrt{m_1 m_2}} N_1 \pi \sigma^2} .$$

Diese Ausdrücke sind in unsere Gleichung für den Diffusionskoeffizienten an Stelle der mittleren Weglängen l_1 und l_2 einzusetzen.

Um die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Druck und der Temperatur kennen zu lernen, genügt es, wie wir schon öfter getan haben, für die einzelnen Größen Mittelwerte einzuführen. Wir wollen deshalb

$$c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1 = c l N \qquad \text{und} \qquad l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

setzen. Dann wird

$$\delta = \frac{c}{4 N \pi \sigma^2} .$$

Bedenken wir noch, daß

$$\frac{N m c^2}{3} = p , \qquad \text{also} \qquad N = \frac{3 p}{m c^2}$$

ist, so folgt

$$\delta = \frac{m c^3}{12 p \pi \sigma^2} .$$

Die Beobachtung (s. Artikel „Diffusion“) hat ergeben, daß der Diffusionskoeffizient verkehrt dem Gesamtdrucke beider Gase und direkt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur T ist. Die erste Tatsache ergibt unsere Formel unmittelbar. Für die Abhängigkeit des δ von der Temperatur erhalten wir aber die Beziehung, daß es der $^3/_2$ten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, da ja c^2 proportional T ist. Es ist also in diesem Punkte gerade so wie bei der inneren Reibung und der Wärmeleitung keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Die Ursachen davon sind hier dieselben wie dort. Sie sind darin zu finden, daß wir l bezüglich σ als Funktion der Temperatur aufzufassen haben, und zwar so, daß l mit der Temperatur zunimmt. Wir

Digitized by Google

werden Näheres darüber noch bei der Behandlung der allgemeinen Eigenschaften der Molekeln kennen lernen.

Aus unserer Theorie folgt ferner, daß der Diffusionskoeffizient auch von der Art der Mischung, das heißt vom Verhältnis N_1/N_2 abhängig ist, was aus MAXWELLS und STEFANS Theorie nicht folgt. Es läßt sich jedoch aus den Beobachtungen kein Vorzug der einen Formel vor der anderen nachweisen.

Es war ein glücklicher Einfall STEFANS, den Diffusionskoeffizienten unmittelbar aus den Reibungskoeffizienten der einzelnen Gase zu berechnen. Wir fanden ja (p. 737), daß die Kenntnis des Reibungskoeffizienten η auch jene der mittleren Weglänge vermittelt, indem

$$\eta = \tfrac{1}{3} l \varrho c$$

(ϱ = Dichte des Gases) ist. Da ferner

$$l = \frac{3}{4 N\pi\sigma^2}\ , \qquad \text{also} \qquad N\pi\sigma^2 = \frac{3}{4 l}$$

ist, so folgt nach dieser Formel

$$\sigma_1^2 = \frac{3}{4 N\pi\lambda_1}\ , \qquad \sigma_2^2 = \frac{3}{4 N\pi\lambda_2}\ ,$$

wobei wir jetzt unter λ_1 und λ_2 die entsprechenden mittleren Weglängen in den ungemischten Gasen verstehen. Da wir ferner

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma$$

setzten, so erhalten wir schließlich noch

$$\sigma^2 = \frac{3}{16 N\pi}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}\right)^2 .$$

Falls demnach die Reibungskoeffizienten bekannt sind, so können wir nach dieser Formel direkt die Diffusionskoeffizienten berechnen, vorausgesetzt, daß eben unsere Theorie richtig ist. Es wird uns daher die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung gleichzeitig ein Prüfstein für die Haltbarkeit unserer Theorie sein.

Von O. E. MEYER[1] wurde zu dem Zweck folgende Tabelle zusammengestellt, welche die berechneten und die beobachteten Diffusionskoeffizienten enthält.

	δ ber.	δ beob.
Wasserstoff-Sauerstoff	0,688	0,722
Wasserstoff-Kohlenoxyd	0,665	0,642
Wasserstoff-Kohlensäure	0,575	0,556
Wasserstoff-Schweflige Säure	0,499	0,480
Kohlenoxyd-Sauerstoff	0,174	0,180
Sauerstoff-Kohlensäure	0,133	0,161
Kohlenoxyd-Kohlensäure	0,133	0,160
Grubengas-Kohlensäure	0,139	0,159
Luft-Kohlensäure	0,133	0,142
Stickoxydul-Kohlensäure	0,097	0,089

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung muß tatsächlich eine befriedigende genannt werden, und sie ist jedenfalls ein sicheres Zeichen dafür, daß, wenn wir auch nicht eine in allen Stücken strenge Theorie besitzen, dieselbe jedenfalls im wesentlichen die Tatsachen wiedergibt.

[1] O. E. MEYER, Theorie der Gase, p. 275.

Digitized by Google

Bevor wir weitergehen, wollen wir noch einmal auf die Formel

$$\delta = \frac{m c^3}{12 p \pi \sigma^2}$$

zurückgreifen, in welcher m, c und σ Mittelwerte aus den entsprechenden Größen beider gegeneinander fließenden Gase sind. Wir werden dann für den Reibungskoeffizienten des Gasgemenges ebenfalls einen Mittelwert

$$\eta = \tfrac{1}{3} l \varrho c$$

und für die Wärmeleitung

$$\varkappa = \tfrac{1}{3} l \varrho c \gamma$$

aufstellen können. Erinnern wir uns noch, daß

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2} \quad ,$$

so folgt aus diesen Formeln ohne weiteres

$$\delta = \frac{\eta}{\varrho} \quad ,$$

also eine sehr einfache Beziehung zwischen Diffusions- und Reibungskoeffizienten, indem dieser gleich dem Produkt aus jenem und der Dichte ϱ des Gasgemenges ist. Gleicherweise erhalten wir

$$\delta = \frac{\varkappa}{\varrho \gamma} \quad ,$$

eine einfache Beziehung zwischen den Koeffizienten der Diffusion und der Wärmeleitung. Wir können füglich auch $\varkappa / \varrho \gamma$ die Temperaturleitungsfähigkeit des Gasgemenges bei konstantem Volumen nennen und erhalten dadurch den bemerkenswerten Satz: Der Diffusionskoeffizient zweier Gase ist gleich der Temperaturleitungsfähigkeit des Gasgemisches bei konstantem Volumen.

Wir haben bei der Ableitung des Diffusionskoeffizienten eine Methode befolgt, welche von der MAXWELLS und STEFANS vollständig abweicht. Es würde uns zu weit führen, deren Theorien vollständig wiederzugeben, doch wollen wir uns wenigstens den Gedankengang vor Augen führen. Wir nehmen an, daß sich bezüglich des Druckes ein jedes Gas so verhält, als wäre es nur für sich da, daß es jedoch bei der Bewegung gegen ein anderes einen Widerstand erfährt, welcher von der Dichte ϱ_1 des einen und ϱ_2 des zweiten Gases, sowie von deren Strömungsgeschwindigkeiten u_1 bezüglich u_2 in der Weise abhängt, daß

$$-\frac{\partial p_1}{\partial x} - A_{12} \varrho_1 \varrho_2 (u_1 - u_2) = \varrho_1 f_1 \quad , \qquad -\frac{\partial p_2}{\partial x} - A_{12} \varrho_1 \varrho_2 (u_2 - u_1) = \varrho_2 f_2$$

ist. (S. Artikel „Diffusion"). Es hängt dann der Diffusionskoeffizient δ mit der Konstanten A_{12} durch die Beziehung

$$\delta = \frac{1}{A_{12}} \frac{p_0 p_0}{d_1 d_2} \cdot \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \frac{1}{p}$$

zusammen, „worin p_0 den Normaldruck, unter welchem die beiden Gase bei der absoluten Temperatur T_0 die Dichten d_1 und d_2 haben, ferner p den Druck und T die absolute Temperatur des Gasgemenges während des Versuchs bedeuten." f_1 und f_2, welche den Beschleunigungen der bezüglichen Gase entsprechen, können für praktische Fälle der Diffusion gleich Null gesetzt werden. Da die Konstante A_{12} die Größe des Widerstands bestimmt, welchen ein Gas vom anderen erfährt, so wird es sich darum handeln, einen Ausdruck für die Bewegungsgröße zu finden,

Digitized by Google

welche das eine Gas an das andere in der Zeiteinheit abgibt, da ja damit der Widerstand gemessen wird. Dieser Widerstand wird gefunden, indem man zuerst den Mittelwert der Bewegungsgröße sucht, welche eine Molekel des einen Gases beim Zusammenstoß mit einer des zweiten Gases an diese abgibt. „Der Wert, welchen der Widerstand W für zwei mit den Geschwindigkeiten u_1 und u_2 bewegte Gase erhält, ist

$$W = A_{12}\, \varrho_1 \varrho_2 (u_1 - u_2) = \frac{4a}{3} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (u_1 - u_2) \quad ,$$

und bedeutet a die Anzahl der Zusammenstöße, welche zwischen den Molekeln erster und zweiter Art in der Einheit der Zeit und des Raumes erfolgen, wenn die beiden Gase in Ruhe diesen Raum erfüllen." Wir erhalten dafür die Beziehung

$$a = N_1 N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{c_1^2 + c_2^2} \quad .$$

Setzt man den Wert von a in die Formel für W, bemerkt, daß

$$N_1 m_1 = \varrho_1 \quad , \qquad N_2 m_2 = \varrho_2 \quad ,$$

so ergibt sich

$$A_{12} = \frac{4\pi\sigma^2}{3} \cdot \frac{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}{m_1 + m_2} \quad .$$

Diese Größe ist vom Druck unabhängig, jedoch proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, so daß sich für δ bezüglich des Druckes und der Temperatur dieselbe Beziehung ergibt wie aus der von uns abgeleiteten Formel. Sie unterscheidet sich aber von dieser dadurch, daß δ unabhängig von dem Mischungsverhältnis beider Gase ist.

Aus den beobachteten Werten für die Diffusionskoeffizienten ist es möglich, die Größen der mittleren Weglängen l_1 und l_2 und aus diesen weiter λ_1 und λ_2 zu finden, so daß wir also auch in der Diffusion ein Mittel gefunden haben, die absoluten Werte der mittleren Weglängen zu bestimmen. Daß wir dadurch auf ganz ähnliche Größen kommen, wie nach den Methoden, die wir bei der Theorie der inneren Reibung und Wärmeleitung kennen gelernt haben, geht unmittelbar aus dem Umstand hervor, daß es uns gelungen ist, den Diffusionskoeffizienten aus den Reibungskoeffizienten der einzelnen Gase zu berechnen.

Zur Vervollständigung der Literatur über die Diffusion der Gase wollen wir noch anführen:

J. C. Maxwell, Trans. Cambr. Soc. **12.** 547—576. — L. Boltzmann, Wien. Ber. **66.** (2) 323. 1872; **94.** (2) 891—918. 1887. — S. H. Burbury, Phil. Mag. **30.** 298—317. 1890. — W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **38.** 1—19. 1894.

Allgemeine Eigenschaften der Molekeln.

Zu den interessantesten und, wir können ruhig sagen, großartigsten Erfolgen der kinetischen Gastheorie gehört unstreitig die Möglichkeit, daß sie uns direkt Aufschlüsse über viele Eigenschaften der Molekeln gibt, von welchen wir vordem nur eine sehr unsichere oder gar keine Vorstellung hatten.

Wir erwähnten bereits, daß wir zur Erklärung des abweichenden Verhaltens zwischen Theorie und Beobachtung bei der Änderung der inneren Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion mit der Temperatur genötigt sind, die mittlere Weglänge und von da weiterschließend den Durchmesser der Molekel als Funktion der Temperatur anzusehen. Nach Stefan ist dies folgendermaßen zu verstehen. Stoßen zwei elastische Kugeln aufeinander, so wird immer eine gewisse Zeit vergehen müssen, bis die Kugeln zur Ruhe kommen und die entsprechend entgegen-

Digitized by Google

gesetzte Geschwindigkeitskomponente annehmen. Je größer im Mittel die Geschwindigkeit ist, mit welcher die Molekeln aufeinanderstoßen, d. h. je höher die Temperatur des Gases ist, desto länger wird die Zeit des Stoßes dauern, was denselben Effekt hat, als würden die Durchmesser der Molekeln entsprechend kleiner. MAXWELL betrachtet die Molekeln als Massenpunkte, welche aufeinander Abstoßungskräfte ausüben. Indem er aus den Beobachtungen folgert, daß sich die innere Reibung eines Gases proportional der absoluten Temperatur, die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate derselben ändert, wohingegen die Theorie nur die $^1/_2$ te, bezüglich $^3/_2$ te Potenz der absoluten Temperatur ergibt, wählt er die Abstoßungskräfte so, daß in der Formel für die innere Reibung

$$\eta = \frac{1}{3}\varrho c l = \frac{m c}{4 \pi \sigma^2} \quad ,$$

desgleichen für die Diffusionskonstante

$$\delta = \frac{m c^3}{12 p \pi \sigma^2}$$

die Größe σ^2 verkehrt proportional der Geschwindigkeit c ausfällt; denn dann ist η proportional c^2, δ proportional c^4, was der ersten, bezüglich zweiten Potenz der absoluten Temperatur entspricht. Denken wir uns, es lasse sich das Potential für die Abstoßung zwischen zwei Molekeln durch die $-n^{\text{te}}$ Potenz des Abstandes der Molekeln ausdrücken, und nehmen wir der Einfachheit halber an, die eine Molekel sei fix, die andere vollführe einen zentralen Stoß, so muß die kinetische Energie der bewegten Molekel $m c^2/2$ in der Entfernung σ von der fixen gleich Null werden. Es muß also

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{k}{\sigma^n}$$

(k = const), mithin

$$\sigma^n = \frac{2 k}{m c^2}$$

sein. Soll nun σ^2 verkehrt proportional c sein, so haben wir

$$n = 4 \quad ,$$

also die Kraft verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung zu setzen. Wie jedoch spätere experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, läßt sich auch diese Annahme nicht festhalten. Es wurden daher von verschiedener Seite Versuche gemacht, die Wirkung der Molekularkräfte zu studieren, ohne daß jedoch die Frage endgültig gelöst worden wäre.[1]

Die von uns gewonnenen Formeln für die verschiedenen Eigenschaften der Gase geben uns auch Aufschluß über eine Reihe von Größen, die in innigem Zusammenhang mit der Größe der Molekeln stehen, ja wir werden zeigen, daß wir die Durchmesser der Molekeln selbst berechnen können.

Aus der Formel für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

können wir unmittelbar den Gesamtquerschnitt der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln finden, da ja $\pi \sigma^2$ nichts anderes als der vierfache Querschnitt

[1] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **66.** (2) 213. 1872; **89.** (2) 714—723; WIED. Ann. **24.** 37—45. 1885. W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **22.** 81—95. 1886; **24.** 113—134. 168—188. 1887; **35.** 210—295. 1893; **36.** 507—531. 1893.

Digitized by Google

einer Molekel ist. Wir erhalten demnach für den Gesamtquerschnitt der N Molekeln

$$Q = \frac{1}{4} N \pi \sigma^2 = \frac{3}{16\, l} \quad .$$

Es läßt sich also aus dem bekannten Wert der mittleren Weglänge sehr leicht Q berechnen. In folgender Tabelle mögen für einige Gase die Werte dieser Querschnittssumme in cm^2 nach O. E. MEYER[1] angegeben werden. Dieselben beziehen sich auf ein cm^3 Gas unter dem Druck einer Atmosphäre.

Wasserstoff . . .	H_2	9900	Chlor	Cl_2	88800
Kohlenoxyd . . .	CO	18700	Wasserdampf . .	H_2O	24900
Stickstoff	N_2	18600	Kohlensäure . .	CO_2	27000
Stickoxyd . . .	NO	19200	Ammoniak . . .	NH_3	24900
Sauerstoff . . .	O_2	17400	Cyan	C_2N_2	43900

Es ist auffallend, wie groß der Gesamtquerschnitt der einzelnen Gasmengen ist, beträgt er ja bei Cyan über 4 m^2. Wir können daraus nur schließen, daß die Materie ungemein fein verteilt sein muß, so daß die Durchmesser der Molekeln sehr klein ausfallen müssen: denn je dünner wir sozusagen einen Körper walzen, eine um so größere Fläche wird er bedecken können.

Bringen wir eine gewisse Gasmenge auf ein immer kleineres Volumen, und setzen wir das so lange fort, bis selbst die größten Druckkräfte keine Verringerung des Volumens mehr hervorbringen, so müssen wir annehmen, daß die Molekeln den ihnen zur Verfügung stehenden Raum vollständig mit Materie ausfüllen. War das ursprüngliche Volumen Eins, die darin enthaltene Zahl der Molekeln N, so wird, da $\frac{4}{3} N \pi \sigma^3$ das achtfache Molekularvolumen ist, das neue Volumen

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{6} N \pi \sigma^3 \quad .$$

Dieses Volumen nennt LOSCHMIDT[2] den Kondensations- oder Verdichtungskoeffizienten, weil er annimmt, daß im flüssigen Zustand dieses Volumen nahezu erreicht ist. Es ist mithin $\mathfrak{v}$ eine der Messung zugängliche Größe. Aus der letzten und der Gleichung für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4\, N \pi \sigma^2}$$

folgt unmittelbar

$$\sigma = 8\, \mathfrak{v}\, l \quad .$$

Wir erhalten also das zuerst von LOSCHMIDT aufgefundene überraschende Resultat, daß uns die Möglichkeit gegeben ist, Aufschluß über die absolute Größe der Molekeln zu erlangen, da ja σ nichts anderes als der Durchmesser einer Molekel ist. In folgender Tabelle[3] wollen wir einige auf diesem Wege erhaltene Werte von σ anführen.

	$\mathfrak{v}$	σ
Ammoniak . . .	0,00173	$104 \cdot 10^{-9}$ cm
Kohlensäure . . .	293	162 „
Cyan	424	144 „
Chlor	301	117 „

Natürlich dürfen wir nicht annehmen, daß wir es hier mit strengen Werten zu tun haben, aber die Größenordnung des Durchmessers der Molekeln ist durch

[1] O. E. MEYER, Gastheorie, p. 301. — [2] J. LOSCMHIDT, Wien. Ber. **52.** 395. 1865. — [3] O. E. MEYER, Gasth., p. 322.

Digitized by Google

die berechneten Zahlen sicherlich gegeben. Es wird das um so überzeugender werden, wenn wir noch andere Methoden zur Bestimmung der Größe der Molekeln werden kennen gelernt haben.

Zur Kenntnis des Molekularvolumens haben wir nun nicht immer nötig, das Volumen des Körpers im gasförmigen und flüssigen Zustand zu bestimmen, wissen wir ja, daß in der Zustandsgleichung (p. 712) die Größe b das vierfache Molekularvolumen bedeutet. Wir können daher

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{6} N \pi \sigma^3 = \frac{b}{4 v}$$

setzen, wobei v jenes Volumen des Gases ist, bei welchem N Molekeln in der Volumeinheit enthalten sind. Setzen wir diesen Wert von $\mathfrak{v}$ in die obige Gleichung ein, so ergibt sich

$$\sigma = \frac{2 b l}{v} \quad .$$

Beziehen wir die Größen b und v von vornherein auf die Volumeinheit des Gases unter einem bestimmten Drucke, so wird $v = 1$, also

$$\sigma = 2 b l \quad .$$

Nach unserer Formel erhält man für

	b	σ
Atmosphärische Luft . . .	0,00387	$56 \cdot 10^{-9}$ cm
Stickstoff	232	34 „
Kohlensäure	78	8 „
Wasserstoff	318	88 „

Auch diese auf ganz andere Weise berechneten Werte der Größe der Molekeln stimmen der Größenordnung nach mit unseren früheren Werten überein.

STEFAN stellt sich die Molekeln als Kugeln aus verdichtetem Äther vor und macht daraufhin folgenden Schluß auf den Brechungsexponenten der Gase[1]: „Das Licht pflanzt sich im leeren Raume mit einer größeren Geschwindigkeit fort als in anderen Medien, z. B. in Gasen. Nach FRESNEL liegt die Ursache davon darin, daß die mittlere Dichte des Äthers innerhalb der Körper eine größere ist, als im leeren Raume. Wenn nun die Gasmolekeln Kugeln von solchem verdichteten Äther sind, so ist eine Beziehung zwischen den Brechungsquotienten der Gase und den Größen ihrer Molekeln zu erwarten, daß Gase mit größeren Molekeln das Licht stärker brechen als Gase mit kleineren." Diese Folgerung entspricht vollständig den Tatsachen.

Nachdem aus der MAXWELLschen Theorie der Lichtes hervorgeht, daß zwischen der Dielektrizitätskonstanten K und dem Brechungsexponenten n eines Körpers die Beziehung

$$K = n^2$$

besteht, und CLAUSIUS gezeigt hat[2], daß

$$K = \frac{1 + 2 v}{1 - v} \quad , \qquad \text{also} \qquad v = \frac{K - 1}{K + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

ist, wenn wir unter v jenen Bruchteil des ganzen vom Dielektrikum eingenommenen Raumes verstehen, der wirklich mit Materie erfüllt ist, so konnte F. EXNER[3] diese Formel für das Molekularvolumen zur Berechnung der Größe der Molekeln nach unserem obigen Vorgang benutzen. Er findet für eine Reihe von Gasen Werte

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. 65. (2) 341. 1872. — [2] R. CLAUSIUS, Die mechanische Behandlung der Elektrizität, III. Abschnitt. — [3] F. EXNER, Wien. Ber. 91. (2) 855. 1885.

Digitized by Google

des Molekeldurchmessers, welche sämtlich zwischen 9 und $22 \cdot 10^{-9}$ cm liegen, also wieder von derselben Größenordnung sind, wie die bereits erwähnten.

Der Wert der mittleren Weglänge, welchen wir für unsere Rechnung brauchen, kann natürlich sowohl aus der Reibung, der Diffusion oder der Wärmeleitung gewonnen sein. Wir wissen ja, daß diese verschiedenen Methoden Weglängen gleicher Größe, mithin auch gleich große Molekeldurchmesser ergeben.

Eine von den oben angeführten vollständig abweichende Methode zur Berechnung des Molekulardurchmessers auf Grund der kinetischen Gastheorie rührt von G. Jäger[1] her. Derselbe geht von der Vorstellung aus, daß sich ein Körper beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand in lauter kleine Tröpfchen auflöst, die wir Molekeln nennen. „Insofern wir nun unter der Größe der Molekeln eines Gases oder Dampfes nichts anderes verstehen als den Mittelwert der Größen jener Flüssigkeitströpfchen, welche den dampfförmigen Zustand bilden, ist es ein Leichtes, mit Zuhilfenahme der kinetischen Gastheorie diese Größen zu finden.

Der Druck eines Gases ist durch die Gleichung

$$p = \frac{N m c^2}{3}$$

gegeben. Da weder N noch m unmittelbar gegeben ist, sondern nur das Produkt beider Größen als Dichte des Gases auftritt, so ist ohne weiteres klar, daß, welche Größe auch immer wir der Masse m geben, d. h. wie groß wir auch immer unsere Flüssigkeitströpfchen wählen, die mittlere Geschwindigkeit c derselben nicht geändert werden kann. Der Einfachheit halber wollen wir künftig annehmen, alle Teilchen haben dieselbe Größe und dieselbe Geschwindigkeit c.

Wird ein Tropfen in seiner Geschwindigkeit plötzlich gehemmt, etwa dadurch, daß er auf einen festen Körper aufschlägt, so bemerkt man im allgemeinen, daß er zerstiebt. Nur für den Fall, als seine Geschwindigkeit verhältnismäßig klein ist, zerfällt er in wenige kleinere Tropfen, oder er bleibt unversehrt. Bei einem Anstoß verteilt sich nämlich die Geschwindigkeit des Tropfens nach den verschiedensten Richtungen und führt dadurch eine Zerteilung desselben herbei, wenn sie größer ist als die Arbeit, welche die durch die Teilchen hervorgebrachte Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche erfordert. So können wir uns auch vorstellen, daß durch die beständigen Stöße, welche die Gasteilchen auf die Gefäßwand und gegeneinander ausüben, eine derartige Zerteilung der Materie hervorgebracht wird, daß wir schließlich einen stationären Zustand erhalten, der dann eintritt, wenn die Arbeit, welche zur weiteren Zerlegung der Molekeln notwendig ist, der lebendigen Kraft der Molekeln gleich wird.

Nach unseren vereinfachenden Annahmen ist es nun leicht, einen Schluß auf die Bedingungen dieses Gleichheitszustands zu machen. Da wir alle Teilchen als gleich groß voraussetzen, so müssen jene Teilchen, durch deren Zerlegung sie entstanden sind, dem Volumen und der Masse nach mindestens doppelt so groß sein. Der Gang unserer Rechnung wird sich daher derartig gestalten, daß wir den Oberflächenzuwachs bestimmen, wenn sich eine Kugel in zwei gleich große Teile teilt, die abermals kugelförmige Gestalt haben. Ist der Radius der Teilkugel r, so ist die Oberfläche $4\pi r^2$, ihr Volumen $\frac{4\pi}{3} r^3$. Das Volumen der ursprünglichen Kugel ist nun das Doppelte einer Teilkugel, also gleich $\frac{8\pi}{3} r^3$, woraus für die Oberfläche dieser Kugel $4\pi \sqrt[3]{4}\, r^2$ folgt. Mithin beträgt die Oberflächenvergrößerung

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})\, r^2 \quad .$$

[1] G. Jäger, ibid. **100.** (2) 1233—1238. 1891.

Digitized by Google

Die Arbeit, welche daher bei der Teilung der Kugel zu leisten ist, ist gleich

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2\alpha \quad ,$$

wenn wir unter α die Kapillaritätskonstante der entsprechenden Flüssigkeit verstehen (s. Artikel „Kapillarität"). Diese Arbeit muß nun gleich sein der lebendigen Kraft, welche von der fortschreitenden Bewegung der Kugeln herrührt, also gleich

$$2\frac{m c^2}{2} = m c^2 \quad .$$

Wir erhalten mithin die Gleichung

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2\alpha = m c^2 \quad .$$

Setzen wir die Dichte der Flüssigkeit gleich ϱ, so ist

$$m = \frac{4\pi}{3} r^3 \varrho \quad ,$$

daher

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2\alpha = \frac{4\pi}{3} r^3 \varrho c^2$$

oder

$$r = \frac{3(2 - \sqrt[3]{4})\alpha}{\varrho c^2} = \frac{1{,}24\,\alpha}{\varrho c^2} \quad .\text{“}$$

Nach dieser Formel ergibt sich z. B. für den Durchmesser einer Wassermolekel

$$\sigma = 51 \cdot 10^{-9}\ \text{cm} \quad ,$$

also ein mit dem früher erhaltenen sehr gut übereinstimmender Wert.

Wir benützten soeben die Arbeit, welche zur Überwindung der Kapillarkräfte erfordert wird, wenn sich ein Tropfen in zwei zerlegt. Es ist also bei der Vergrößerung der Oberfläche einer Flüssigkeit Arbeit zu leisten. Die Flüssigkeitsoberfläche vergrößern wir, indem wir Molekeln aus dem Innern an die Oberfläche bringen. Die Arbeit, welche wir leisten müssen, wenn wir die Masseneinheit Flüssigkeit in die Oberfläche bringen, sei a. Diese Arbeit nimmt mit wachsender Temperatur der Flüssigkeit ab, weil sich der Zusammenhalt der Flüssigkeitsmolekeln lockert. Wir können daher

$$a = a_0(1 - \varepsilon t)$$

schreiben, wobei wir unter ε den Temperaturkoeffizienten der Kapillaritätskonstanten verstehen. Die Oberflächenvergrößerung ist $4\pi r^2 N$ (N = Zahl der Molekeln der Masseneinheit). Die dabei zu leistende Arbeit zur Überwindung der Kapillarkräfte ist demnach

$$a = 4\pi r^2 N\alpha = a_0(1 - \varepsilon t) \quad .$$

Erhöhen wir die Temperatur um 1^0, so vermindert sich die Arbeitsleistung a um $a_0\,\varepsilon$. Das muß aber die zur Lockerung des Zusammenhangs der Molekeln nötige Arbeit sein, die wir auf p. 752 durch $c_0{}^2\gamma/2$ dargestellt haben. Es ist also

$$\frac{c_0{}^2\gamma}{2} = a_0\,\varepsilon \quad .$$

Wir fanden weiter

$$\frac{c_0{}^2\gamma}{2} = \frac{\varkappa}{\eta} \quad ,$$

Digitized by Google

wir können daher auch schreiben

$$\frac{\varkappa}{\eta} = a\,\varepsilon \quad ,$$

da sich a von a_0 wegen des kleinen ε nur wenig unterscheidet. Es ist somit

$$a = \frac{\varkappa}{\eta\,\varepsilon} \quad .$$

Nun ist nach dem früheren aber

$$a = 4\pi r^2 N \alpha \quad ,$$

das Volumen der Masseneinheit Flüssigkeit

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} r^3 N \quad ,$$

mithin

$$N = \frac{3}{4\pi r^3 \varrho} \quad , \qquad \frac{\varkappa}{\eta\,\varepsilon} = 4\pi r^2 N \alpha = \frac{3\,\alpha}{r\,\varrho} \quad ,$$

und wir erhalten für den Durchmesser einer Molekel

$$\sigma = 2\,r = \frac{6\,\alpha\,\eta\,\varepsilon}{\varkappa\,\varrho} \quad .$$

Die Größe $\varkappa/\eta$ ist allerdings mit der Temperatur sehr veränderlich, jedoch nicht in dem Grade, daß dadurch die Größenordnung von σ eine andere werden könnte. Nach dieser Formel erhalten wir z. B. für Wasser bei 60^0 als Größe einer Wassermolekel rund

$$\sigma = 70 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{cm} \quad ,$$

also in vollständiger Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten. Für niedrige Temperaturen wird σ jedoch beträchtlich größer und fällt bei 0^0 etwa fünfmal so groß aus, woraus wir schließen können, daß sich im flüssigen Zustand die Molekeln mehr oder weniger assoziieren. Allerdings ist auch nicht zu vergessen, daß unsere Formeln für die innere Reibung η und für die Wärmeleitung $\varkappa$ einer Flüssigkeit ebenfalls nur als näherungsweise richtig anzusehen sind.

Kennt man einmal den Durchmesser σ einer Molekel, so ist es natürlich etwas leichtes, die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zu berechnen. Dieselbe ist dann durch die Formel für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4\,N\pi\,\sigma^2}$$

gegeben, nämlich

$$N = \frac{3}{4\,\pi\,l\,\sigma^2} \quad .$$

Berechnet man diese Zahl für ein Gas unter einem bestimmten Druck, z. B. einer Atmosphäre, so gilt dieselbe natürlich entsprechend der Regel von AVOGADRO auch für alle übrigen Gase. Wir gelangen so zu dem Resultat, daß sich in 1 cm^3 unter dem Druck einer Atmosphäre etwa

$$N = 21\ \text{Trillionen}$$

Molekeln befinden.

Als weitere Literatur über diesen Gegenstand sei noch erwähnt: J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **46.** 453. 1873. — N. D. C. HODGES, SILL. Journ. **5.** 135—136. 1879. — W. THOMSON, Nature **28.** 203. 250. 274. 1883; EXNERS Rep. **21.** 182—197. 217—240. — A. W. REINOLD, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885. p. 986—987.

Digitized by Google

Übergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand.

Von R. ABEGG und O. SACKUR.

Diejenige Eigenschaft, deren Größe vor allem den Unterschied fester und flüssiger Körper zu bedingen scheint, ist ihre innere Reibung oder ihr Widerstand gegen Formveränderung, während sie in bezug auf Volumenveränderlichkeit nicht sehr voneinander entfernt stehen. Aus Versuchen von VOIGT[1] geht hervor, daß z. B. Kupfer eine etwa $4 \cdot 10^9$ fach so große innere Reibung hat als Wasser.[2] Da jedoch die Werte dieser Konstanten bei verschiedenen flüssigen und jedenfalls auch festen Substanzen innerhalb weiter Grenzen variieren, so läßt sich allgemein hierauf keine scharfe Abgrenzung zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand basieren (s. Artikel „Aggregatzustand").

Nach einem anderen Gesichtspunkt lassen sich jedoch die Körper in zwei völlig verschiedene Formarten scharf trennen, die im allgemeinen dem festen und flüssigen Aggregatzustand typisch sind, nämlich nach ihrer Isotropie oder Anisotropie. Isotrop, d. h. gleichartig in physikalischer Beziehung nach allen Richtungen des Raumes, sind die meisten Flüssigkeiten, ferner z. B. die amorphen festen Substanzen, also die Gläser. Anisotrop dagegen sind die festen Kristalle (auch die des regulären Systems, die sich nur in optischer Beziehung isotrop, in elektrischer dagegen z. B. anisotrop verhalten), ferner die sogenannten fließenden Kristalle und kristallinischen Flüssigkeiten (LEHMANN[3], SCHENCK[4]), deren Existenz allerdings noch von einigen Forschern bestritten wird (s. Abschnitt „Flüssige Kristalle").

Sowohl die anisotropen wie die isotropen Stoffe können einen sehr verschiedenen Grad der Zähigkeit besitzen, der in hohem Maße mit dem Drucke und besonders mit der Temperatur variabel ist. Meist nimmt die Viskosität mit steigendem Drucke zu und ganz allgemein mit wachsender Temperatur ab. Für amorphe Körper wird dies am besten durch den Übergang des Glases vom starren zum weichen zum flüssigen Zustand erläutert. Doch auch an Kristallen sind schon vor ihrem Schmelzpunkte Plastizität und Zähflüssigkeit nachgewiesen worden. Wie SLATOWRATSKY und TAMMANN[5] allerdings mit Recht hervorheben, gehört das Erweichen des kristallinischen Wachses und ähnlicher Stoffe nicht hierhin, da diese Stoffe nicht chemisch homogen sind, sondern in einem Temperaturintervall schmelzen und ihre Plastizität daher möglicherweise durch eingeschlossene Flüssigkeit erklärt

---

[1] W. VOIGT, Göttinger Nachrichten **38.** 71. 1892. — [2] In C.G.S.-System nach VOIGT: Cu $\eta = 54{,}8 \cdot 10^6$, Ni $\eta = 138 \cdot 10^6$, Messing $\eta = 55{,}4 \cdot 10^6$, Bronze $\eta = 107 \cdot 10^6$ H_2O (flüssig) $\eta = 12 \cdot 10^{-3}$. — [3] O. LEHMANN, Flüssige Kristalle. Leipzig 1904. — [4] R. SCHENCK, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig 1905. — [5] SLATOWRATSKI u. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 341. 1905.

Digitized by Google

werden kann. Dagegen ist das Schweißen von z. B. Platin und verschiedenen Eisensorten, das Auspressen von Natrium zu Draht und ähnliche Erscheinungen auf ein Erweichen der Kristalle vor dem Schmelzpunkte zurückzuführen. Denn diese Produkte haben, wie man an Bruchflächen oder beim Anätzen erkennen kann, ihre kristallinische Struktur erhalten, nur haben die Kristallformen allerhand Verzerrungen erlitten.

Eine Untersuchung von SLATOWRATSKY und TAMMANN (l. c.) über das Erweichen von Naphthalin und weißem Phosphor hat noch zu keinen eindeutigen Resultaten geführt.

Das erste Beispiel eines kristallisierten Stoffes, welcher so weich ist, daß er lange Zeit für eine zähe Flüssigkeit gehalten werden konnte, ist die von LEHMANN aufgefundene reguläre, hellgelbrote Modifikation des Jodsilbers, die bei 146° aus der starren, hexagonalen Modifikation entsteht, und sich erst bei 450° in den isotropen Schmelzfluß umwandelt. Seit dieser Zeit sind besonders von LEHMANN und SCHENCK (l. c.) eine große Anzahl von organischen fließenden und flüssigen Kristallen untersucht worden.

Obwohl also die Begriffe „fest" und „flüssig" sich zu einer wissenschaftlichen Einteilung der Stoffe durchaus nicht eignen, sondern durch die Begriffe „anisotrop" und „isotrop" zu ersetzen sind, sollen im folgenden dem Sprachgebrauch gemäß die ersteren angewendet und, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil angemerkt ist, im Sinne der letzteren gebraucht werden.

Ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem starren und dünnflüssigen Zustand ist bisher nur bei den amorphen Stoffen, und auch hier nur bei Gemischen beobachtet worden, wie bei Glas, Siegellack, Guttapercha, Pech u. s. w. Bei keinem chemischen Individuum dagegen, dessen feste Phase anisotrop, d. h. kristallinisch ist, kennt man einen solchen stetigen Übergang. Nach den Erfahrungen und Überlegungen von TAMMANN[1] ist es im Gegensatz zu POYNTING, PLANCK und OSTWALD wahrscheinlich, daß es einen kritischen Zustand wie zwischen flüssig-gasförmig, zwischen fest-flüssig nicht gibt. Im folgenden sollen zunächst die einheitlichen Körper behandelt werden.

Einheitliche Körper.

Der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand erfolgt derart, daß bei einer bestimmten Temperatur der Körper anhomogen wird. Daß jeder feste Körper durch genügende Temperatursteigerung flüssig, jeder flüssige durch Abkühlung fest wird, ist zwar nur ein Analogieschluß, jedoch von hoher Wahrscheinlichkeit, indem die Fälle der Nichtrealisierbarkeit dieses Überganges innerhalb der erreichbaren oberen und unteren Temperaturgrenzen von geringer Zahl sind. Unter den chemischen Elementen sind nur Kohle, Wolfram, Bor und Molybdän bis zu den höchsten erreichten Temperaturen nicht verflüssigt, andererseits von den permanenten Gasen nur Helium durch Abkühlung nicht in flüssiger oder fester Form erhalten worden.

Schmelzpunkt. Für jeden einheitlichen Körper existiert (bei gegebenem Drucke) nur eine einzige Temperatur, bei welcher die feste und flüssige Phase im Gleichgewicht nebeneinander bestehen können. Führt man der festen Phase kontinuierlich Wärme zu, so beginnt bei eben dieser Temperatur der Übergang in die Flüssigkeit, indem weiter zugeführte Wärme keine Temperatursteigerung des Systems hervorbringt, ehe nicht die feste Phase völlig flüssig geworden ist. Es gelingt nicht, einen festen Körper über diese Temperatur, seinen Schmelzpunkt, zu erhitzen.

Die Bestimmungsmethoden des Schmelzpunktes basieren einerseits auf der bei ihm auftretenden plötzlichen Änderung der inneren Reibung, andererseits auf der trotz Wärmezufuhr unveränderlichen Temperatur während des Überganges von fest zu flüssig.

---

[1] TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

Digitized by Google

Bei Anwendung genügend großer Substanzmengen ist es am einfachsten und genauesten, ein Thermometer mit dem festen Körper zu umgeben und diesen zu erhitzen. Sorgt man durch geeignete Umrührung dafür, daß während des Schmelzens fest und flüssig in inniger Berührung bleiben, wodurch lokale Temperatursteigerungen des verflüssigten Anteils verhindert werden, so bleibt das Thermometer konstant, bis alles verflüssigt ist, auf der gesuchten Schmelztemperatur.

Geringe Substanzmengen werden fein pulverisiert in einseitig geschlossenen, dünnwandigen Kapillarröhren in möglichster Nähe des Gefäßes eines Thermometers innerhalb einer durchsichtigen Flüssigkeit langsam erhitzt und beim Beginn des Schmelzens die Temperatur abgelesen. Zur Steigerung der Genauigkeit, mit der man den Zeitpunkt des beginnenden Schmelzens beobachtet, schmilzt man wohl auch die Substanz vorher in der Mitte eines beiderseits offenen Kapillarröhrchens fest, so daß beim Beginn des Schmelzens während des Erhitzens im Bade die Substanz durch den hydrostatischen Druck der Badflüssigkeit in die Höhe geschoben wird. Auf elektrischem Wege den Schmelzpunkt zu beobachten, hat J. LÖWE vorgeschlagen, indem ein Platindraht mit der festen Substanz durch Schmelzen überzogen und so in ein Quecksilberbad getaucht wird, dessen Erwärmung mittels Thermometers gemessen wird. Bei beginnender Verflüssigung der Substanz stellt sich der Kontakt zwischen Draht und Quecksilber her und schließt den galvanischen Strom einer elektrischen Klingel, deren Ertönen das Signal zum Ablesen der Schmelztemperatur am Thermometer gibt.[1]

HOLBORN und DAY[2] benutzten zur Schmelzpunktsbestimmung von Metallen das folgende Verfahren: ein etwa 1 cm langer Draht des zu schmelzenden Metalls wird in die Lötstelle eines Thermoelements eingefügt und dessen elektromotorische Kraft im Augenblick des Durchschmelzens beobachtet. Ist aber der Schmelzpunkt des betreffenden Metalls von der umgebenden Atmosphäre (Sauerstoff, Stickstoff) abhängig, so bedarf diese Methode entsprechender Vorsichtsmaßregeln.

Die Schmelzpunkte der chemischen Elemente in Celsiusgraden enthält folgende Tabelle.[3]

H	— 258,9 bei 50 mm	Be	< 961	B	schmilzt nicht im elektrischen Bogen	C	ungeschmolzen
Li	196	Mg	632,6	Al	657,3	Si	zwischen Gußeisen und Stahl
Na	97	Ca	780	Sc	?	Ti	schmilzt im elektr. Ofen
K	62,1	Zn	419	Ga	30,15	Ge	etwa 900
Cu	1084	Sr	Rotglut	V	schmilzt im elektr. Ofen	Zr	schmilzt höher als Si
Rb	38,5	Cd	321	Jn	155	Sn	232
Ag	961,5	Ba	850	La	810	Ce	623
Cs	26,37	Hg	— 38,85	Yb	?	Pb	322—327
Au	1067			Tl	303	Th	?

N	— 210,24 (bei 94 mm)	O[4]	— 227 bei 0,9 mm	F	— 223	He	< — 271,3
P	weiß 44,2	S	monoklin 119,25	Cl	— 102	Ne	> — 250
	rot 630° unter Druck		rhombisch 115	Mn	1245	A	— 188
V	schmilzt im elektr. Ofen	Cr	1515			Kr	— 169
As	zwischen Sb und Ag	Se	met. unlöslich in CS_2 217	Br	— 7,8	X	— 140
Nb	?	Mo	höher als Weißglut				
Sb	hexagonal 630	Te	446—525 (?)	J	113		
	regulär (?) 625	W	höher als Weißglut				
Ta	2250	U	Hellrotglut				
Bi	268						

[1] Vgl. W. NERNST u. HESSE, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893, woselbst noch weitere Methoden beschrieben sind und folgende Literaturnachweise sich finden: H. LANDOLT, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 349. PICCARD, Berl. Ber. **8.** 687. ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, ibid. **10.** 1800. ROTH, ibid. **19.** 1970. POTILITZIN, Chem. Centrbl. **1.** 379. 1893; Journ. russ. phys. Ges. **24.** 1. u. s. w. — [2] F. HOLBORN u. DAY, Ann. d. Phys. (4) **2.** 505. 1900. — [3] Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen 3. Aufl. — [4] T. ESTREICHER, Bl. Akad. Krakau 1905. p. 831.

Digitized by Google

Fe α stab. unter	760°	1600°	Co 1500—1800		Ni 1484		
β „ zwischen	760—800	1600					
γ „ oberhalb	800	1550					
Stahl		1300—1400					
Roheisen		1050—1200					
Ru		1800 ?	Rh [1]	1650	Pd [1] ca.	1540—49	
Os		2500°	Ir [1]	2000	Pt	1719—28 [2]	

Die Schmelzpunkte der Elemente sind, wie fast alle anderen physikalischen Eigenschaften, eine periodische Funktion des Atomgewichts, wie die Tabelle erkennen läßt, die in die bekannten Perioden der chemischen Eigenschaften geordnet ist.

Für einige wasserfreie Verbindungen fand man folgende Schmelzpunkte[3]:

	Na·	K·	Li·	NH_4·	Ag·	Ba··	Sr··	Ca··	Zn··	Hg··	Fe···	Pb··	Tl·	Cu··
F′ . .	980	885	801	—	485	1280	—	1830	734	—	—	—	—	908
Cl′ . .	820	790	491	—	460	960	796	780	262	287	301	447	451	434
Br′ . .	765	750	442	—	426	880	498	760	394	236	—	363	458	504
J′. . .	650	705	<830	125	526	740	402	740	446	290	—	373	439	601
NO_3′ .	308	336	253	140	209	575	570	499	—	—	—	—	205	—
SO_4″ .	880	1050	853	—	676	—	—	—	—	—	—	987	632	—
ClO_3′ .	248	370	50	—	—	414	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_3″ .	852	880	618	—	—	795	—	—	—	—	—	—	272	—

Ferner:

SbH_3	− 88°	AsJ_3	146°	HF	− 92,3°	S_2Cl_2	− 80°	H_2O_2	− 2°
$SbCl_3$	72	$PbCl_2$	447	HJ	− 50,8	SO_2	− 72,7	$BiCl_3$	225
$SbCl_5$	− 6	PbS	1015	$MgCl_2$	708	SO_3	14,8	ZnS	1049
$SbBr_3$	93	B_2O_3	577	$MgBr_2$	695	H_2Se	− 68	$SnCl_2$	250
SbJ_3	167	HBr	− 87,9	MnF_2	856	NH_3	− 75,5	$SnCl_4$	− 38
AsH_3	− 113,5	$CdCl_2$	590	PH_3	− 132,5	N_2H_4	1,4	$SnBr_2$	215,5
$AsCl_3$	− 18	CsC	631	PCl_3	− 111,8	NH_3O	33	$SnBr_4$	30
$AsCl_5$	− 40	HCl	− 111,1	PJ_3	61	H_2Te	− 48	SnJ_4	146
$AsBr_3$	31	$FeCl_3$	301	H_2S	− 82,9	H_2O	0		

Die Schmelzpunkte der wichtigsten organischen Verbindungen sind in einer späteren Tabelle mit den Schmelzwärmen angegeben.

Ebenso wie der Schmelzpunkt des Wassers bei 0° C, so kann auch derjenige eines anderen Stoffes als Fixpunkt der Temperaturskala benutzt und daher zur Eichung von Thermometern verwendet werden. Für höhere Temperaturen ist zu diesem Zwecke aus technischen Gründen der Reproduzierbarkeit u. s. w. der Schmelzpunkt des Goldes vorgeschlagen und mit großer Genauigkeit bestimmt worden. Die verschiedenen Autoren erhielten:

Holborn und Day 1064°

Jacquerod und Perrot[4] 1067° (N_2 = Thermometer)

Während Wärmezufuhr einen festen Körper als solchen bei seinem Schmelzpunkt zu erwärmen nicht imstande ist, sondern seinen Aggregatzustand verändert, ist es andererseits möglich, eine Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt durch Wärmeentziehung abzukühlen, ohne daß sie erstarrt. Die Leichtigkeit, mit der solche „Unterkühlung" (Überschmelzung, Überkaltung) eintritt, hängt sowohl von der Natur des Körpers als von äußeren Versuchsbedingungen ab. In luftleeren und kapillaren Räumen gelingt die Unterkühlung am besten; durch Er-

[1] F. Holborn u. Henning, Sitzber. kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1905. p. 311. — — [2] Nach W. Nernst u. H. v. Wartenberg (Ber. d. dtsch. phys. Ges. 4. 48. 1906) höher. — [3] Nach Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen. 2. Aufl. — [4] Jacquerad u. Perrot, C. r. de l'academie 138. 1032. 1904.

Digitized by Google

schütterungen, weitere, namentlich schnelle, Temperaturerniedrigung, sowie vor allem durch Berührung mit einer Spur des festen Körpers oder auch mit dem eines isomorphen Stoffes wird sie momentan aufgehoben.

Die hierbei freiwerdende Energiedifferenz zwischen fester und flüssiger Phase (Schmelzwärme) erwärmt die unterkühlte Flüssigkeit und den sich ausscheidenden Körper auf die Schmelztemperatur.

Das Phänomen der Unterkühlung wurde zuerst von FAHRENHEIT am Wasser beobachtet[1], welches bis auf -13^0 zu unterkühlen JUHLIN[2] gelegentlich seiner Dampfdruckmessungen gelang. Alle Flüssigkeiten lassen sich mehr oder weniger unterkühlen, anscheinend um so leichter, je zähflüssiger sie in der Kälte werden. Zur Demonstration eignen sich besonders z. B. Eisessig, Schwefel, Natriumthiosulfat (Fixiernatron) $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, Natriumsulfat (Glaubersalz) $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$.

Unterkühlte Wassertropfen kommen häufig in der Natur vor, man schreibt ihnen die Bildung von Glatteis zu. Auch mittels der Hygrometrie hat sich nach EKHOLMS[3] Untersuchungen die Existenz solcher nachweisen lassen, indem nämlich häufig bei Temperaturen unter 0^0 C ein eisbekleidetes Thermometer höher zeigt, als ein trockenes.

Die Zustandskurven unterkühlter Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur sind kontinuierliche Fortsetzungen derselben oberhalb des Schmelzpunktes, der den Schnittpunkt der Zustandskurve des flüssigen und festen Aggregatzustands bildet. Eine Fortsetzung der Zustandskurve des festen Körpers über den Schmelzpunkt hinaus läßt sich jedoch fast nie realisieren; die anscheinend einzige Ausnahme bildet die Beobachtung FRANKENHEIMS[4], der das Hydrat $NaCl \cdot 2\,H_2O$, das bei -12^0 schmilzt, unter dem Mikroskop noch bis $+15^0$ existieren sah.

DE COPPET[5] sucht wesentlich in folgender Weise die Erscheinungen des Schmelzens, Erstarrens, der Unterkühlung und ihrer Aufhebung durch den festen Körper aus molekularkinetischen Anschauungen verständlich zu machen.

Durch Erwärmen eines festen Körpers wird die mittlere kinetische Energie seiner Molekeln erhöht, sie überwiegt schließlich die gegenseitige Anziehung, und die Verflüssigung beginnt.

Durch Abkühlung einer kristallisierbaren Flüssigkeit in Berührung mit einem Kristall desselben Körpers wird die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmolekeln verringert. Diejenigen mit einer geringeren kinetischen Energie, als der Schmelztemperatur entspricht, werden beim Aufprallen auf die Kristalloberfläche durch deren Anziehung festgehalten; dadurch wird die mittlere kinetische Energie der übrig bleibenden Flüssigkeitsmolekeln größer, die Temperatur also höher werden, wenn keine weitere Wärme von außen entzogen wird, wie es bei der Berührung einer überkalteten Flüssigkeit mit ihrem Kristall geschieht.

Es ist ersichtlich, daß die Kristalloberfläche stets als ein Temperaturregulator wirken muß, der die Schmelztemperatur herzustellen strebt.

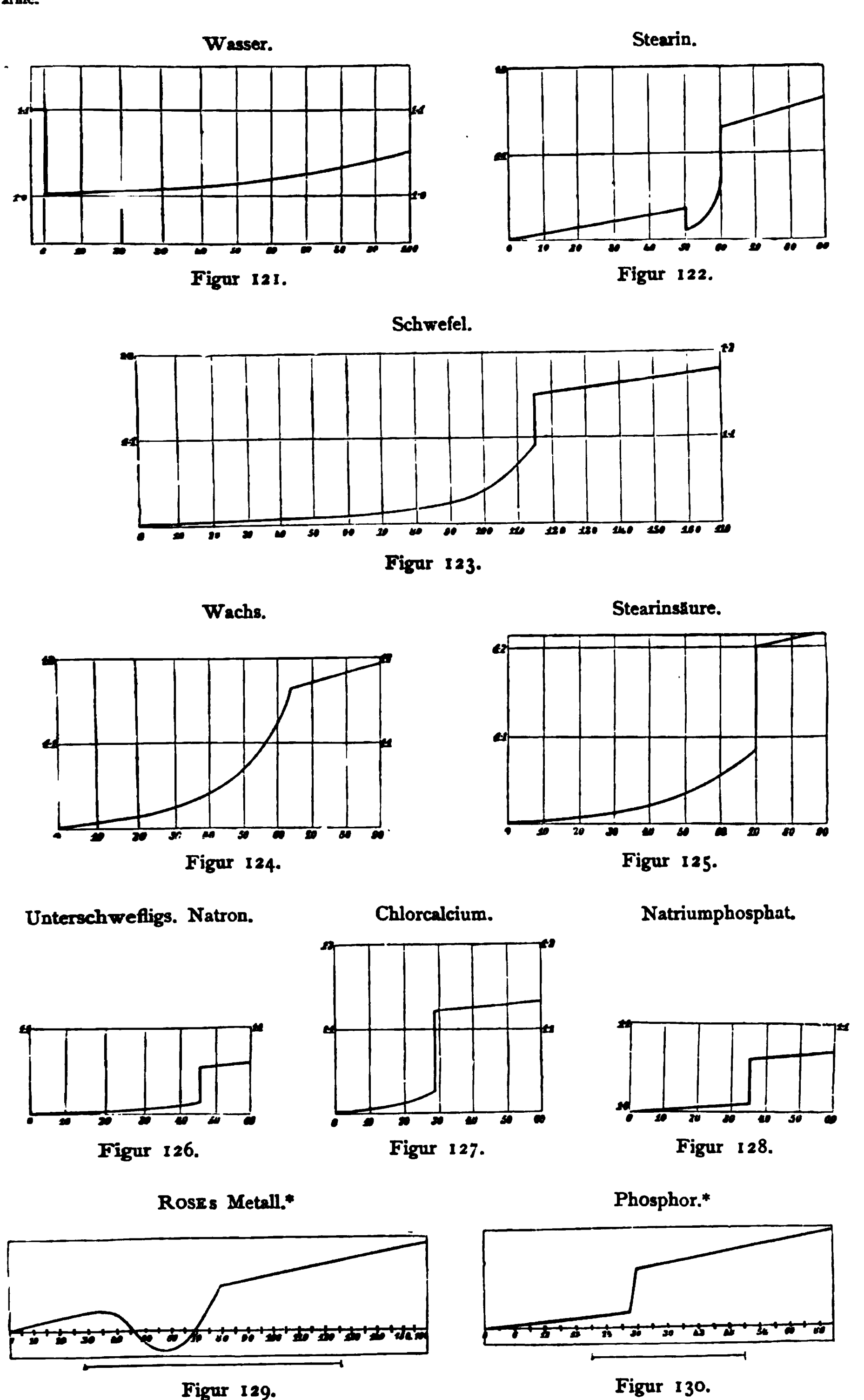
Kühlt sich eine Flüssigkeit ohne Berührung mit dem ihr zugehörigen Kristall ab, so ist zur Bildung eines Kristalls notwendig, daß sich Molekeln begegnen, deren kinetische Energie unterhalb der der Schmelztemperatur entsprechenden liegt; je niedriger die Temperatur der Flüssigkeit unterhalb des Schmelzpunktes, um so größer ist auch die Anzahl solcher Molekeln, um so wahrscheinlicher auch ihr Zusammentreffen: Das Erstarren überkalteter Flüssigkeiten tritt um so leichter ein, je stärker die Unterkühlung.

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen für die Bildung des Kristalls günstigen

---

[1] FAHRENHEIT, Phil. Trans. 1724. Nr. 382. — [2] JUHLIN, Bihg. till. Sv. Vetensk. Akad. Handlgr. **17**. Afd. I. Nr. 1. 1891. — [3] EKHOLMS, Undersökningar i hygrometri. Akad. Afhandl. Upsala 1888. p. 58. sqq. — [4] FRANKENHEIM, POGG. Ann. **37**. 638. 1836; **111**. 16. 1860. — [5] DE COPPET, Ann. Chim. Phys. (5) **6**. 275. 1875.

Digitized by Google



Figur 121. Figur 122. Figur 123. Figur 124. Figur 125. Figur 126. Figur 127. Figur 128. Figur 129. Figur 130.

* Die Abszissen für ROSES Metall und Phosphor bedeuten Temperaturen nach Réaumur, der darunter verzeichnete Maßstab $^1/_{10}$ des Volumens bei 0°.

Digitized by Google

Zusammenpralles wird auch vom Volumen der Flüssigkeit abhängen; je geringer dieses, um so ungünstiger für die Kristallbildung. In der Tat lassen sich kleine Tropfen und in Kapillaren eingeschlossene Flüssigkeiten weit leichter und stärker unterkühlen, als große Mengen.

FÜCHTBAUER[1] glaubt jedoch, daß in kleinen Quantitäten die relativ geringe Wahrscheinlichkeit wirksamen Staubes die Unterkühlung begünstigt, besonders da OSTWALD[2] Einwendungen gegen die molekularkinetischen Anschauungen erhoben hat.

Die Geschwindigkeit der Kristallisation einer unterkühlten Flüssigkeit ist schon von GERNEZ[3] am Phosphor untersucht worden. Aus seinen und den Versuchen späterer Forscher scheint hervorzugehen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit unterhalb des Schmelzpunktes zunächst mit fallender Temperatur zunimmt, dann ein Maximum passiert und schließlich abnimmt. In manchen Fällen konvergiert sie gegen Null. Offenbar nimmt die Tendenz, in den stabileren kristallinischen Zustand überzugehen, bei allen Stoffen mit sinkender Temperatur zu. Diesem Vorgange stellen sich mit wachsender Zähigkeit der unterkühlten Flüssigkeit starke Widerstände entgegen, die ihn hemmen und unter Umständen zum Stillstand bringen können. Dieser Fall liegt vielleicht in den halb glasartig erstarrten Silikaten vor, in denen sich Kristalle finden.[4]

Die thermische Volumänderung der Körper in der Nähe des Schmelzpunktes zeigt gegenüber der bei anderen Temperaturen manches besondere. Die Ausdehnuug der festen Körper, die bei anderen Temperaturen sehr annähernd linear erfolgt, nimmt nach dem Schmelzpunkte hin gewöhnlich beschleunigt zu, wie die folgenden Diagramme für Wachs, Schwefel, Stearinsäure illustrieren. Es scheint allerdings in Anbetracht der Erfahrungen PETTERSSONS (s. w. u.) und von BATTELLI und PALAZZO an organischen Verbindungen[5], daß dies vielleicht größtenteils die Schuld von Verunreinigungen ist, auf deren Abwesenheit frühere Forscher nicht mit genügender Sorgfalt geachtet haben mögen. In der Tat zeigen die Diagramme der relativ leicht rein zu erhaltenden Körper die Beschleunigung des Zuwachses in bedeutend geringerem Maße, dagegen um so deutlicher den plötzlichen Sprung des spezifischen Volumens fester und flüssiger Körper, der allen Körpern gemeinsam ist (Figuren 121—130).

Die thermische Volumenänderung der Flüssigkeiten zeigt in der Nähe des Schmelzpunktes (Gefrierpunktes) keinerlei Anomalien.

Die Volumenänderung beim Schmelzen beurteilte schon 1726 RÉAUMUR nach der konvexen oder konkaven Gestalt der Oberfläche der erstarrten Flüssigkeiten und fand so, daß viele Stoffe beim Erstarren sich zusammenziehen, wenige andere sich ausdehnen. Um wieviel letzteres der Fall war, maß MARX[6] durch Abtrennen und Ausmessen der Warzen, die beim Erstarren aus der zuerst fest gewordenen Oberfläche hervorgetrieben wurden. Bedeutend genauer waren ERMANS[7] Messungen mittels hydrostatischer Wägung an ROSEschem Metall und Phosphor, wobei gleichzeitig die Volumenänderungen der festen und flüssigen Phasen in der Nähe des Schmelzpunktes ermittelt wurden. Den gleichen Vorteil bot KOPP[8] die dilatometrische Methode, die später nur noch von NIES und WINKELMANN[9] wieder verlassen wurde, die mittels des Schwimmens fester Metalle auf geschmolzenen deren Volumenänderung zu bestimmen suchten. Dieser Methode scheinen jedoch nach E. WIEDEMANN[10] nicht unbedeutende Fehlerquellen innezuwohnen.

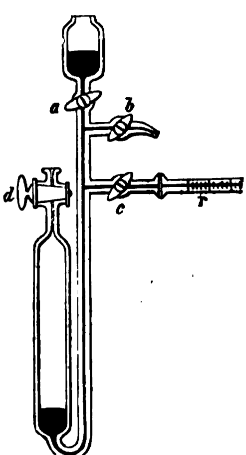
[1] FÜCHTBAUER, Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 549. 1904. — [2] W. OSTWALD, Lehrb. **2.** 2. 753. — [3] GERNEZ, C. r. de l'academie **95.** 1278. 1882. — [4] VOGELSANG, Arch. Néerl. **7.** 1872. — [5] BATTELLI und PALAZZO, Rend. Acc. d. Lincei **1.** 1. 1885; Beibl. **9.** 730. — [6] MARX, SCHWEIGG. Journ. **58.** 454; **60.** 1. 1830. — [7] P. ERMAN, POGG. Ann. **9.** 557. 1827. — [8] KOPP, LIEB. Ann. **93.** 129. 1855. — [9] NIES und A. WINKELMANN, WIED. Ann. **13.** 43. 1881. — [10] E. WIEDEMANN, ibid. **17.** 576. 1882; **20.** 226. 1883.

Digitized by Google

Am genauesten und sorgfältigsten hat O. PETTERSSON[1] die dilatometrische Methode mittels nebenstehenden Apparats auf die Untersuchung von Wasser, Ameisensäure und Essigsäure angewandt und die großen Einflüsse gezeigt, die geringe Verunreinigungen und ein Gehalt an Luft auf das Resultat ausüben. Da letztere beim Erstarren ausgeschieden wird, so vergrößert sie scheinbar das Volumen des festen Körpers. Verunreinigungen dagegen wirken in folgender Weise[2]:

Enthalte die Masse der Flüssigkeit = 1, die (z. B. sehr kleine) der Verunreinigung = s, sei ferner a die Erniedrigung der Gefriertemperatur G der Flüssigkeit, die durch 1 % der Verunreinigung hervorgebracht werde, so wird bei einer nur wenig (t^0) unter dem Gefrierpunkt der Flüssigkeit liegenden Temperatur nicht die ganze Menge derselben erstarren können, sondern es wird die Menge x flüssig bleiben, nämlich so viel, bis die durch das Ausfrieren an Verunreinigung konzentrierte Flüssigkeit den Gefrierpunkt $(G - t)^0$ hat; man wird also bei $(G - t)^0$ nicht die ganze Volumendifferenz d beobachten, sondern nur $(1 - x)d$. Da nach dem BLAGDENschen Gesetz (s. w. u.) die Gefrierpunktserniedrigung proportional dem Gehalt einer Lösung an gelöstem Stoffe, also hier dem Gehalt der Flüssigkeit an Verunreinigung ist, so ist

$$t = \frac{s}{a} \cdot \frac{100}{x} \quad \text{und} \quad x = \frac{100\,a\,s}{t} \,.$$



Figur 131.

Die schwarzen Teile bedeuten Quecksilber, welches man bei größeren Volumenänderungen aus b austreten gelassen und wägen konnte; bei geringeren wurde seine Ausdehnung über c hinaus an der Skala r abgelesen.

Dem Werte von x ist die Differenz der Volumenänderung beim Erstarren der verunreinigten gegen die reine Flüssigkeit proportional. Es ist ersichtlich, daß die Verunreinigung die scharfe Ecke der Volumenkurve (nach der Temperatur) des festen Körpers beim Schmelzpunkte durch eine Hyperbel abrundet, was PETTERSSONs Beobachtungen entspricht.

Zu den Körpern, deren feste Phase spezifisch leichter ist als die flüssige, die also beim Erstarren ihr spezifisches Volumen vergrößern, gehören:

Wasser, Wismut, Schwefelwismut, Wismutlegierungen mit vier Teilen Antimon oder $^1/_4$ Natrium, Gußeisen; auch Kaliumnitrat nach ARONS.[3]

	D_{sol}	D_{liq}	Δ	a_{sol}	a_{liq}	a_{sol}/a_{liq}
Pb	11,005	10,645	3,39	$0{,}0_3129$	$0{,}0_4884$	1,5
Cd	8,4665	7,989	4,72	$0{,}0_3170$	$0{,}0_4948$	1,8
Bi	9,673	10,004	− 3,31	$0{,}0_2120$	$0{,}0_4395$	3,0
Sn	7,1835	6,988	2,80	$0{,}0_3114$	$0{,}0_4689$	1,7
S	—	1,8114	—	$0{,}0_3482$	$0{,}0_3354$	1,4
Na	0,9519	0,9287	2,5	$0{,}0_3278$	$0{,}0_3216$	1,3
K	0,8514	0,8298	2,6	$0{,}0_3299$	$0{,}0_3250$	1,2
P	1,80654	1,74529	3,5	$0{,}0_3520$	$0{,}0_3376$	1,4
Hg	14,193	13,6902	3,67	$0{,}0_3179$	—	—
H_2O . . .	0,91666	0,99988	− 9,1	$0{,}0_4770$	< 0	—
Ameisensäure	1,420 (0°)	1,2448 (0°)	12,3	$0{,}0_3435$	$0{,}0_3817$	0,53
Essigsäure .	1,231 (0°)	1,071 (0°)	12,6	$0{,}0_3514$	$0{,}0_2108$	0,48

[1] PETTERSSON, Journ. prakt. Chem. **24.** 129. 293. 1881. — [2] Vgl. W. OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chem. **1.** 1005. 2. Aufl. Leipzig 1891. — [3] L. ARONS, WIED. Ann. **53.** 107. 1894.

Digitized by Google

Das quantitative Verhalten der Metalle ist am eingehendsten von VICENTINI und OMODEI[1] untersucht worden, deren Ergebnisse die vorhergehende Tabelle enthält, worin D_{liq} und D_{sol} die Dichten im flüssigen und festen Zustand bei der Schmelztemperatur bedeuten, $\varDelta$ den prozentischen Unterschied beider, a_{liq} und a_{sol} die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in flüssiger und fester Form in der Nähe des Schmelzpunktes.

Der Tabelle sind noch die Daten für Wasser nach BUNSEN aus seinen Bestimmungen für das Eiskalorimeter[2] und die in PETTERSONs Untersuchungen für Ameisensäure und Essigsäure gegebenen und aus ihnen berechneten beigefügt.

Aus der letzten Kolumne geht hervor, daß bis auf Wismut die Ausdehnungskoeffizienten der festen Metalle etwa um die Hälfte größer sind als die der flüssigen in der Nähe des Schmelzpunktes, die beiden letzten Zahlen zeigen jedoch, daß dies Resultat nicht allgemeiner Natur ist.

Der Grund für die Ausdehnung des Wassers beim Erstarren ist mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf eine Änderung seines Molekularzustandes zurückzuführen. Die Kleinheit des Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen Wassers gegenüber allen anderen Flüssigkeiten und seine Vorzeichenänderung in der Nähe des Erstarrungspunktes sind jedenfalls dahin zu deuten, daß sich Wasser unter Volumenvermehrung polymerisiert. Im gleichen Sinne spricht die sehr große Schmelzwärme des Wassers, von der ein Teil als Polymerisationswärme aufzufassen ist; die Polymerisation ist danach exotherm, nimmt also mit steigender Temperatur ab. Neuerdings hat A. HESS[3] die Volumenänderung vom Wasser, Paraffinöl, Phosphor, Aminodiphenyl, Stearinsäure, Zinn und Wismut sorgfältig bestimmt.

Die Schmelzwärme. Die Wärmemenge, welche der Masseneinheit eines festen Körpers bei der Temperatur des Schmelzpunktes zugeführt werden muß, um ihn ohne Temperaturerhöhung in den flüssigen Zustand überzuführen, heißt seine (latente) Schmelzwärme. Sie ist somit daß Maß des Energieunterschieds der beiden Aggregatzustände.

Ihre Messung erfolgt nach den gewöhnlichen kalorimetrischen Methoden z. B. als diejenige Wärmemenge, die von einer bestimmten Menge des geschmolzenen Körpers beim Erstarren an die Kalorimeterflüssigkeit abgegeben wird oder die von einer bestimmten Menge des festen Körpers beim Schmelzen (Auftauen) dem Kalorimeter entzogen wird. Soweit hierbei noch Temperaturänderungen der Phasen als solcher in Betracht kommen, müssen ihre spezifischen Wärmen bekannt sein, und die mit Hilfe dieser berechenbaren, zur Temperaturänderung dienenden Wärmemengen in Abzug gebracht werden; hierbei ist für genaue Untersuchungen auch die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit der Temperatur zu berücksichtigen.

PETTERSSON[4] bestimmte die Schmelzwärme überkalteter Flüssigkeiten, die sich in einem Quecksilberkalorimeter befanden und durch Berührung mit einem Kristall zu momentanem Erstarren gebracht wurden. Er konnte so die Schmelzwärme auch bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes) bestimmen und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur konstatieren.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes (Gefrierpunktes) von Flüssigkeiten durch Auflösung anderer Stoffe in ihnen gewährt eine weitere Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme, wie VAN'T HOFF[5] theoretisch ableitete und an der Erfahrung bestätigt fand. Die Anwendbarkeit ist namentlich von EYKMAN[6] in weitem Umfang erwiesen worden. Die Theorie ergibt nämlich (s. w. u.), daß:

---

[1] G. VICENTINI u. OMODEI, Atti Acc. Torino **22.** 1887; **23.** 1887; Beibl. **11.** 768; **12.** 176. — [2] R. BUNSEN, POGG. Ann. **141.** 31. 1870. — [3] A. HESS, Ber. deutsch. phys. Ges. **3.** 403. 1905. — [4] PETTERSSON, Journ. f. prakt. Chem. (2) **24.** 151. — [5] J. H. VAN'T HOFF, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 481. 1887. — [6] EYKMAN, ibid. **3.** 203; **4.** 497. 1889.

Digitized by Google

$$K = 0{,}0199 \frac{T^2}{L} \quad ,$$

worin K die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, die durch ein Grammolekulargewicht des gelösten Stoffes in 100 g der lösenden Flüssigkeit hervorgebracht wird; T ist die absolute Temperatur des Schmelzpunktes und L die Schmelzwärme der lösenden Flüssigkeit; es ist also rund

$$L = \frac{T^2}{50\,K} \quad .$$

Die Veränderlichkeit der Schmelzwärme mit der Temperatur ist bereits 1847 von PERSON unter Voraussetzung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik abgeleitet worden, obwohl dieser als solcher damals noch unbekannt war. Ist die Wärmekapazität im festen Zustand c, im flüssigen c', so ist

$$\frac{dL}{dT} = c' - c \quad .$$

Erstarrt nämlich die Masseneinheit eines Stoffes bei der Temperatur T, so gibt sie die Schmelzwärme L ab, beim Abkühlen des erstarrten Stoffes um dT wird außerdem die Wärmemenge $c\,dT$ frei; man gewinnt somit die Wärmemenge $L + c\,dT$, um die Masseneinheit von dem flüssigen Zustand bei T in den festen bei $T - dT$ zu bringen. In denselben Zustand kann der Stoff jedoch noch auf einem zweiten Wege übergeführt werden: er wird als Flüssigkeit von T auf $T - dT$ abgekühlt (unterkühlt), die freiwerdende Wärmemenge ist $c'\,dT$, und nun läßt man ihn bei $T - dT$ erstarren, wobei eine Wärmemenge L', die Schmelzwärme bei $T - dT$, in Freiheit gesetzt wird.

Da die auf beiden Wegen durch die Volumenänderung gegen den äußeren Druck geleistete (sehr kleine) Arbeit gleich ist und sich deshalb heraushebt, so müssen die auf beiden Wegen erhaltenen Wärmemengen gleich sein, also:

$$L + c\,dT = L' + c'\,dT \qquad \text{oder} \qquad \frac{L - L'}{dT} = c' - c = \frac{dL}{dT} \quad .$$

Da in allen bekannten Fällen $c' > c$, die Wärmekapazität der Flüssigkeit größer ist, als die des festen Stoffes, so muß die Schmelzwärme gleichsinnig mit der Temperatur wachsen bezw. abnehmen.

Eine ebenfalls von PERSON[1] aufgestellte Formel, nach der die Schmelzwärme aller Stoffe bei etwa -160^0 C verschwindet:

$$(160 + t)(c' - c) = L$$

hat sich als unhaltbar erwiesen, wenngleich sie nach PERSON für Wasser, Phosphor, Schwefel, Natriumnitrat und Kaliumnitrat wenigstens annähernd genügt.

PETTERSSON hat, wie oben angegeben, die Temperaturvariation für Wasser und Phosphor experimentell bestimmt; seine Resultate sind für

Wasser		Phosphor	
T	L	T	L
273 − 2,8⁰	77,85 cal[2]	273 + 27,8⁰	4,74 cal
273 − 5,0	76,75 „	273 + 28,3	4,69 „
273 − 6,5	76,00 „	273 + 30,1	4,74 „
		273 + 35,4	4,97 „
		273 + 35,9	4,86 „
		273 + 38,0	5,08 „
		273 + 40,5	4,97 „

1 PERSON, Ann. Chim. Phys. **21.** 312. 1847. — 2 cal bedeutet hier, wie weiterhin, die Wärmemenge, die 1 g Wasser von 0⁰ auf + 1⁰ erwärmt.

Digitized by Google

Aus den Unregelmäßigkeiten im Gange der Zahlen für Phosphor sprechen die Versuchsfehler, doch ist die Zunahme mit der Temperatur deutlich. Aus den Zahlen für Wasser ergibt sich

$$\frac{dL}{dT} = 0{,}50 \quad ,$$

aus Persons[1] Versuchen in vorzüglicher Übereinstimmung:

$$c' - c = 0{,}498 \quad .$$

Der Wert $c' - c$ des Wassers scheint der größte beobachtete zu sein, sehr klein ist derjenige für Quecksilber, nämlich ca. 0,001.

Dieselben Stoffe bilden auch die Extreme für die Werte der Schmelzwärme, die mit besonderer Sorgfalt für Wasser von Person[2] und Bunsen[3] bestimmt worden ist. Sie ergab sich in fast absoluter Übereinstimmung zu 80,02 bezw. 80,025 cal für 1 g.

de la Provostaye und Desains erhielten abweichend 79,25 cal. Neuerdings wurde sie von Noyes und Sammet[4] zu 78,8 und von A. W. Smith[5] zu 79,9 mittlere cal gefunden. Leduc[6] berechnet aus den Bunsenschen Versuchen den Wert 79,15, wenn man die Dichte des Eises nicht zu 0,91674, sondern zu dem von ihm neu bestimmten Wert 0,9176 bei 0° annimmt. Demnach hält er in Übereinstimmung mit de la Provostaye und Desains den Wert 79,2 für den wahrscheinlichsten. Der hohe von Smith gefundene Wert läßt sich jedoch auf diese Weise nicht erklären, da er nicht mit dem Eiskalorimeter, sondern auf elektrischem Wege erhalten wurde. Andererseits geben andere neuere Forscher für die Dichte des Eises einen noch niedrigeren Wert an als Bunsen.[7] Daher scheint die Schmelzwärme des Eises trotz ihrer Wichtigkeit noch nicht genügend genau bekannt zu sein.

Weitere Schmelzwärmen finden sich in cal in folgender Tabelle, unter L für 1 g, unter ML für ein Grammolekulargewicht (molekulare Schmelzwärme), gültig für den Schmelzpunkt der Substanzen:

	L	ML		L	ML
Blei	5,37	1100	Nickel	4,6	270
Brom	16,2	1295	Palladium	36	3840
Kadmium	13,7	1435	Phosphor	4,74	147
Eisen	6,0	336	Platin	27,2	5300
Gallium	19,1	1335	Quecksilber	2,82	565
Gußeisen	ca. 30	ca. 1700	Schwefel	9,4	301
Jod	11,7	1480	Silber	21,1	2280
Kupfer	41,6	2760	Wismut	12,4	2600
Kalium[8]	15,7	615	Zink	28,1	1840
Natrium[8]	31,7	730	Zinn	14,0	1650
Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,aq$)	40,7	8900	Benzol	30,2	2350
Schwefelsäure (H_2SO_4)	24,03	2360	Chloralhydrat	33,2	5480
Kaliumnitrat (KNO_3)	47,4	4960	Essigsäure	43,7	2606
Natriumnitrat ($NaNO_3$)	63	5560	Glyzerin	42,5	3910
Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,aq$)	66,8	23900	Naphthalin	35,6	4560
Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5\,aq$)	37,1	9320	Nitrobenzol	22,3	2740
Ameisensäure	52,6	2400	Paraffin	35,1	—
			Phenol	24,9	2340
			p-Toluidin	35,8	3800

[1] Person, l. c. — [2] Person, Ann. Chim. Phys. 30. 73. 1850. — [3] R. Bunsen, Pogg. Ann. 141. 31. 1870. — [4] Noyes u. Sammet, Ztschr. f. phys. Chem. 43. 513. 1903. — [5] A. W. Smith, Phys. Review 17. 193. 1903. — [6] A. Leduc, C. R. 142. 46. 1906. — [7] Vgl. Landolt-Börnstein. — [8] Anm. bei der Korr.: A. Bernini gibt neuerdings die Schmelzwärme des Kaliums zu 13,61 und die des Natriums zu 17,75 an (Phys. Ztschr. 7. 168. 1906).

Digitized by Google

Eine größere Anzahl von Legierungen sind von SPRING[1] und MAZZOTTO[2] auf ihre Schmelzwärmen untersucht worden, namentlich solche von Blei, Zinn, Wismut und Zink. Die Schmelzwärmen der ersten beiden variieren mit der Zusammensetzung von 5,5—17,0 cal.

Die Zahlen obiger Tabelle entstammen Untersuchungen von PERSON, BERTHELOT, REGNAULT, RUDBERG (nach der Abkühlungsmethode), PETTERSSON (zum Teil nach der oben angeführten Überkaltungsmethode) u. a.

Eine Anzahl weiterer Schmelzwärmen werden im folgenden bei Behandlung der VAN'T HOFFschen Theorie des Gefrierens von Lösungen aufgeführt werden.

Eine interessante Beziehung zwischen der Schmelzwärme und dem Elastizitäts- und dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Metalle ist von GULDBERG[3] gefunden worden. Jeder Stoff hat eine besondere Konstante K, mit deren Hilfe man diese drei Größen berechnen kann, und zwar ist, wenn γ das spezifische Gewicht bedeutet, der Elastizitätskoeffizient $E = K \cdot \gamma$

$$\text{der Ausdehnungskoeffizient} \quad \alpha = \frac{R}{K}$$

$$\text{die Schmelzwärme} \quad \varrho = K \cdot \text{const} = \frac{K}{40000} .$$

R ist die Gaskonstante, 40000 ein empirisch gefundener Zahlenwert. Die folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten, die man aus den in der ersten Spalte angegebenen Werten von K erhält. Die eingeklammerten Zahlen waren GULDBERG noch nicht bekannt.

	$K \cdot 10^{-8}$ **	ϱ ber.**	ϱ beob.**	α in 1000 Teilen ber.**	α in 1000 Teilen beob.*	E pro qmm ber.**	E pro qmm beob.*
Eisen	2148	53,6	(6,0)	0,0358	0,036	17100	12000—21000
Platin	810	20,25	(27,2)	0,0266	0,027	17200	15500—17000
Gold	482	12,05	—	0,0444	0,0435	9220	8100—8600
Palladium	1220	30,5	36	0,0326	0,036	13980	9710
Silber	831	20,8	21,1	0,0491	0,058	8470	7360
Kupfer	1339	33,5	43,0	0,0500	0,051	12100	12500
Wismut	505	12,63	12,64	0,0400	0,041	5000	3190
Antimon	1090	27,25	—	0,0319	0,0345	7390	—
Zinn	576	14,4	19	0,0624	0,068	4250	4150
Zink	1074	26,85	28,1	0,0606	0,087	7780	8730
Blei	213	5,33	5,37	0,0964	0,087	2440	1800
Kadmium	536	13,40	13,7	0,0707	0,074	4800	7070
Aluminium	2410	60,3	—	0,0652	0,069	6700	7200
Quecksilber	115	2,88	2,82	0,1843	0,54	1703	—

* Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl. — ** Originalzahlen der GULDBERGschen Tabelle.

Die Übereinstimmung ist in den meisten Fällen überraschend gut.

F. CARNELLEY hat eine Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt der Elemente und ihrem Ausdehnungskoeffizienten gefunden[4] und zwar ist bei den meisten Elementen der Ausdehnungskoeffizient um so größer, je niedriger der Schmelzpunkt ist. Von 31 untersuchten Elementen bilden nur Antimon, Arsen, Wismut, Tellur und Zinn Ausnahmen. Bedeutet m das Molekulargewicht, α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, T die Schmelztemperatur und D die Dichte, so soll nach R. PICTET[5] die Beziehung

[1] W. SPRING, Bull. de Bruxelles (3) **11**. 355. 1886. — [2] D. MAZZOTTO, Mem. d. R. Ist. Lombard. **16**. 1. 1891. — [3] GULDBERG, Forhandl. i. Videnskabs-Selskabet, Christiana 1867. OSTWALDS Klassiker Nr. 139, übersetzt von R. ABEGG. — [4] F. CARNELLEY, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**. 2289. 1878. — [5] PICTET, C. R. **88**. 855. 1879.

Digitized by Google

$$\left(\frac{m}{D}\right)^{1/3} \cdot \alpha T = \text{const}$$

gelten.

Nach H. F. WIEBE[1] ist der Gesamtwärmeinhalt eines Atoms beim Schmelzpunkt dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten α' umgekehrt proportional, und zwar ist

$$\alpha' = \frac{1}{2{,}6 \cdot a \cdot c \cdot T} \quad .$$

$a \cdot c$ ist die Atomwärme, also für Elemente nach dem Gesetz von DULONG-PETIT $= 6{,}4$. Mithin ist

$$\alpha' = \frac{1}{16{,}6\, T} \quad .$$

Auffallend ist, daß die Konstante

$$16{,}6 = \sqrt{275} = \sqrt{1/\beta}$$

ist, wenn β den Ausdehnungskoeffizienten der Gase (nach GAY-LUSSAC) bedeutet. Es ist also $\beta = (\alpha' T)^2$. Diese auffallende Beziehung gilt angenähert für 18 Metalle. Es ist allerdings noch als möglich zu bezeichnen, daß die Übereinstimmung von 16,6 mit $\sqrt{1/\beta}$ nur eine zufällige ist.

Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck.

Da der Übergang fester und flüssiger Körper ineinander unter Volumenänderung erfolgt, so läßt sich mit Hilfe der Thermodynamik eine Abhängigkeit der Übergangstemperatur (des Schmelzpunktes) vom äußeren Drucke folgendermaßen ableiten:

Nach HELMHOLTZs Fassung des zweiten Hauptsatzes ist die mit einem isothermen Vorgang verbundene Abnahme der freien Energie vermindert um die der Gesamtenergie gleich dem Temperaturkoeffizienten der freien Energie, multipliziert mit der absoluten Temperatur, bei welcher der Vorgang erfolgt, d. h.

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT} \quad .$$

Sei p der Druck, unter dem die Schmelzung erfolgt, das spezifische Volumen des dem Schmelzprozeß unterworfenen Körpers im festen Zustand V_{sol}, im flüssigen V_{liq}, so ist beim Schmelzen die Abnahme der freien Energie, nämlich die gegen den äußeren Druck durch die Volumenänderung geleistete Arbeit,

$$p(V_{liq} - V_{sol}) \quad .$$

Die Abnahme der Gesamtenergie ist gleich der geleisteten äußeren Arbeit, vermindert um die zugeführte Wärmemenge, die Schmelzwärme, also

$$p(V_{liq} - V_{sol}) - L \quad .$$

Die Anwendung des HELMHOLTZschen Satzes ergibt also

$$p(V_{liq} - V_{sol}) - [p(V_{liq} - V_{sol}) - L] = T \frac{\partial}{\partial T} [p(V_{liq} - V_{sol})]$$

oder

$$L = T \frac{\partial p}{\partial T} (V_{liq} - V_{sol}) \quad ,$$

---

[1] H. F. WIEBE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**. 1258. 1880; Ann. d. Phys. (4) **19**. 1076. 1906.

Digitized by Google

daraus wird

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{T}{L}(V_{liq} - V_{sol}) \quad .$$

Diese Beziehung wurde aus der Analogie des Schmelzens fester Körper mit dem Verdampfen flüssiger 1849 schon von JAMES THOMSON abgeleitet.

Sie ergibt, daß der Schmelzpunkt mit dem Druck steigt, wenn das spezifische Volumen des geschmolzenen Körpers größer ist, als das des festen, dagegen mit steigendem Drucke sinkt im entgegengesetzten Falle, wie z. B. bei Wasser.

Für dieses berechnete J. THOMSON, daß der Schmelzpunkt bei Drucksteigerung für 1 Atmosphäre um 0,0075° sinken müsse. Die experimentelle Prüfung führte WILLIAM THOMSON (Lord KELVIN)[1] aus und fand für

8,1 Atm.	0,059°	statt	0,061°
16,8 Atm.	0,129°	statt	0,126°

mit Hilfe eines OERSTEDschen Piezometers und eines Ätherthermometers, dessen Angaben etwa $^1/_{140}{}^0$ erkennen ließen.

Im nebenstehenden einfachen Glasapparat bestimmte BUNSEN 1857 für Walrat und Paraffin $\partial T/\partial p$. Der umgebogene, geschlossene Schenkel A des durchweg sehr starkwandigen Glasrohres enthält die zu untersuchende Substanz, abgeschlossen durch Quecksilber, welches den weiteren Behälter B ausfüllt, und den ebenfalls geschlossenen Schenkel C, in dem sich Luft befindet, abschließt. Das Volumen der Luft dient als Manometer. Der Schenkel A wird in ein Flüssigkeitsbad getaucht, welches bis zum Schmelzen der in A befindlichen Substanz erwärmt wird. Bei tieferem Einsenken des Apparats in das Bad wird ein größerer Teil des Quecksilbers erwärmt und ausgedehnt. Der Druck im Innern steigt und die geschmolzene Substanz erstarrt wieder, wenn ihr spezifisches Volumen in fester Form geringer ist, als in flüssiger. Durch weiteres Erwärmen des Bades findet man den dem nunmehrigen Drucke entsprechenden Schmelzpunkt u. s. w.



Figur 132.

BUNSEN fand so für

Walrat	Druck:	1	29	96	141	156
	Schmelzpunkt:	47,7°	48,3°	49,7°	50,5°	50,9°
Paraffin	Druck:	1	85	100		
	Schmelzpunkt:	46,3°	48,9°	49,9°		

Analog sind die Ergebnisse einer Untersuchung von HOPKINS[2], der die Substanzen in einem Zylinder durch einen Stempel unter Druck setzte und den Moment der Verflüssigung durch das Herabsinken einer eisernen Kugel konstatierte. Er fand die Schmelztemperaturen für

bei	1	519	792 Atm.
Walrat	51°	60°	80,2°
Wachs	64,5	74,5	80,2
Schwefel	107	135,2	140,5
Stearin	72,5	73,6	79,2

[1] W. THOMSON, POGG. Ann. **81.** 163. 1850, aus Phil. Mag. **37.** 123. — [2] W. HOPKINS, Athenaeum 1854. p. 1207; DINGL. polytechn. Journ. **134.** 314.

Digitized by Google

Die Gefrierpunktserhöhung des Wassers durch Druckverminderung um 76 cm konstatierte GOSSENS[1] mittels Thermoelements und fand 0,0066° statt 0,0075°.

BATTELLI[2] bestimmte für einige organische Stoffe die Schmelzwärmen, sowie die Volumenänderungen beim Schmelzen, aus denen er einerseits nach der THOMSONschen Formel die Variation des Schmelzpunktes mit dem Drucke berechnete, während er andererseits dieselbe experimentell für 8 und 12 Atmosphären Druck direkt bestimmte.

Von seinen Ergebnissen seien folgende mitgeteilt:

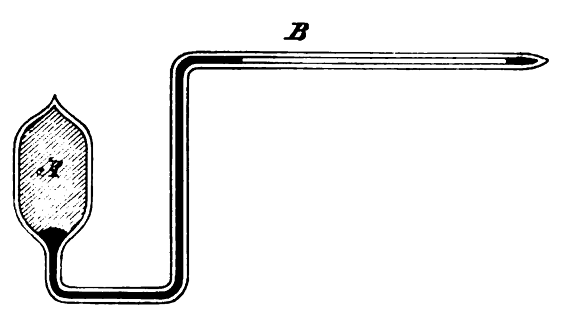
	$V_{liq} - V_{sol}$	ΔT_8 beob.	ΔT_8 ber.	ΔT_{12} beob.	ΔT_{12} ber.
Naphthalin . . .	0,146°	0,282°	0,286°	0,423°	0,405°
Nitronaphthalin . .	0,078	0,180	0,196	0,300	0,294
p-Toluidin	0,066	0,100	0,102	0,140	0,153
Diphenylamin . .	0,062	0,180	0,185	0,260	0,277
Naphthylamin . .	0,041	0,105	0,130	0,180	0,195

Bei einer Anzahl nicht einheitlicher Stoffe, wie Paraffin, Walrat und einigen Legierungen ist die Übereinstimmung weniger gut.

AMAGAT[3] ging bis zu Drucken von fast 1200 Atm. und erreichte so sehr bedeutende Temperaturänderungen des Schmelzpunktes:

Tetrachlormethan	Druck:	1	210	620	900	1160 Atm.
	Schmelzpunkt:	− 30°	− 19,5°	0°	+ 10°	+ 19,5° „
Benzol	Druck:	1	ca. 700			
	Schmelzpunkt:	+ 5,4°	+ 22°			

DE VISSER[4] schlug im wesentlichen BUNSENs Methode ein, indem er nicht die zu einem bestimmten Drucke gehörige Schmelztemperatur, sondern den zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Druck maß, was er in eleganter Weise mit Hilfe seines „Manokryometers“ bewerkstelligte. Sein Versuchsobjekt war Essigsäure.



Figur 133.

Der einfache, nebenstehend abgebildete Apparat, der im Prinzip mit dem BUNSENschen übereinstimmt, unterscheidet sich dadurch von jenem, daß die Druckänderungen im Innern wesentlich durch die Volumenänderung beim Schmelzen oder Erstarren der eingeschlossenen Substanz hervorgerufen werden und demgemäß in dem verhältnismäßig großen Volumen des Behälters A ziemlich viel von derselben in teils festem, teils flüssigem Zustand untergebracht ist. Je nach der Temperatur des umgebenden Bades wird sich derjenige Druck im Innern herstellen, bei dem feste und flüssige Phase im Gleichgewicht stehen, indem die Volumenänderungen der Substanz in A durch das absperrende Quecksilber auf das Luftvolumen übertragen wird, welches in dem am Ende geschlossenen Schenkel des Kapillarrohres B sich befindet und den Gleichgewichtsdruck ausübt.

[1] GOSSENS, Arch. Néerl. 20. 449. 1886. — [2] A. BATTELLI, Atti del R. Ist. Ven. (3) p. 3. 1886. — [3] E. H. AMAGAT, C. R. 105. 165. 1887. — [4] L. E. O. DE VISSER, Dissert. Utrecht 1892; ref. Ztschr. f. phys. Chem. 9. 767.

Digitized by Google

Aus der Schmelzwärme und der Volumenänderung $V_{liq} - V_{sol} = 0{,}0001595$ Liter berechnet sich $dT/\partial p = 0{,}0242^0$, während DE VISSERs Beobachtung hierfür ergab $0{,}02435^0$.

Später untersuchte DAMIEN[1] die Abhängigkeit des Schmelzpunktes einiger organischer Körper vom Drucke und fand, daß sich die Schmelztemperatur T gut aus der Interpolationsformel

$$T = T_0 + a(p-1) - b(p-1)^2$$

berechnen läßt, worin T_0 der Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck ist und die Koeffizienten a und b für folgende Stoffe folgende Werte besitzen:

	a	b		a	b
Walrat	0,022034	$0{,}0_4166$	Nitronaphthalin .	0,021056	$0{,}0_4610$
Paraffin . . .	0,029776	$0{,}0_4523$	p-Toluidin . .	0,014215	$0{,}0_4430$
Wachs . . .	0,020523	$0{,}0_4130$	Diphenylamin .	0,024156	$0{,}0_4850$
Naphthalin . .	0,035840	$0{,}0_4155$	Naphtylamin . .	0,017012	$0{,}0_31030$

Da das quadratische Glied stets negativ ist, so muß, wenn die Formel weit genug gilt, der Schmelzpunkt T für einen gewissen Druck ein Maximum erreichen und bei weiterer Drucksteigerung wieder sinken. Bei Naphtylamin hat sich wegen der Kleinheit von a und der Größe von b diese Konsequenz bei erreichbaren Drucken realisieren lassen, wie die folgende Tabelle lehrt:

p	T beob.	T ber.	p	T beob.	T ber.
1	49,75	49,75	143	50,012	50,033
62	50,487	50,404	166	49,834	49,752
81	50,543	50,451	173	49,646	49,629
93	50,329	50,443			

Auf Grund der THOMSONschen Formel muß also Naphtylamin bei gewöhnlichen Drucken unter Volumenzunahme schmelzen, bei Drucken um 80 Atm. ohne Volumenänderung und bei noch höheren unter Volumenverminderung, bei welchen es demnach zu den p. 775 aufgeführten Körpern, wie Wasser, gehört. LUSSANA gibt für Phosphor die analoge Formel

$$T = 44{,}24 + 0{,}0308\,p - 0{,}0000007\,p^2 \quad \text{an.}$$[2]

Das Phänomen der Regelation des Eises beruht auf dem Umstand, daß Eis durch Erhöhung des Druckes flüssig wird und beim Vermindern desselben wieder erstarrt. Es wird in einfachster Weise demonstriert, indem man ein Stück Eis mit einer Drahtschlinge umgibt, die durch ein Gewicht beschwert ist. Bei dem so von dem Drahte ausgeübten Druck schmilzt das unter ihm befindliche Eis, und gestattet als Wasser dem Drahte den Durchtritt; die dabei von dem geschmolzenen Eis gebundene Schmelzwärme wird der unmittelbaren Umgebung entzogen und erniedrigt deren Temperatur, bis das über den Draht getretene, so vom Druck befreite Wasser, hierdurch zum Gefrieren veranlaßt, die Schmelzwärme wieder freigibt. So hat schließlich der Draht das Eisstück durchgeschnitten, dies ist jedoch oberhalb des Drahtes wieder zusammengefroren.

Durch Pressen in starre Formen kann man analog Eisstücken jede beliebige Gestalt erteilen.

Das leichte Gleiten der Schlittschuhe ist ebenfalls der Schmelzung des Eises durch den Druck beizumessen, ebenso die Erscheinung, daß der Schnee sich in der Nähe von 0^0 geräuschlos zusammenpressen läßt, während er bei tiefen Temperaturen, z. B. unter dem Fußtritt, knirscht. In der Nähe von 0^0 schmelzen

[1] DAMIEN, C. R. 112. 785. 1891. — [2] S. LUSSANA, Nuov. Cim. (5) 5. 153. 1903.

Digitized by Google

nämlich die sich berührenden Oberflächen unter Druck und gleiten aneinander vorbei, während bei tieferer Temperatur der Druck zum Schmelzen nicht ausreicht, so daß die Schneeteilchen fest bleiben und sich aneinander reiben.

Die Bildung der Gletscher in den Bergen und die des Inlandeises in den Polarländern erklärt sich analog so, daß von den sich aufhäufenden Schneemassen allmählich durch den Druck der oberen Schneeschichten Schmelzung erfolgt. Das Schmelzen bedingt dann erstens das „Fließen" der Gletscher und zweitens das Kompaktwerden der Schneemassen (Verwandlung in „Eis"), indem es in den Zwischenräumen der Schneekristalle auf niederen Druck gelangt und dort wieder fest wird.

Einen historisch interessanten qualitativen Nachweis für die Verflüssigung des Eises unter genügend hohen Drucken selbst bei Temperaturen von ca. — 20° hat MOUSSON[1] erbracht. Er verschloß die Bohrung eines prismatischen Stahlstückes auf einer Seite mit einer Schraube, füllte die Bohrung mit ausgekochtem Wasser und senkte in dieses einen Kupferstift, der auf die als Boden dienende Verschlußschraube herabsank und während einer kalten Nacht in das untere Ende des massiven Eiszylinders einfror, zu dem das Wasser erstarrte. Nun wurde das obere Ende des in einer Kältemischung von etwa — 20° befindlichen Stahlzylinders durch eine Überwurfschraube verschlossen, durch die ein Stahlstempel mittels Schraube in das Innere des Zylinders eingepreßt wurde und so einen Druck von etwa 13000 Atm. nach MOUSSONs Schätzung hervorbrachte.

Das Einpressen des Stahlstempels geschah nnn in umgekehrter Lage des Apparats, so daß bei einer Verflüssigung des Eises der oben eingefrorene Kupferstift auf den Druckstempel herabsinken mußte. In der Tat trat beim Öffnen der Druckschraube, während der Apparat noch umgekehrt in der Kältemischung sich befand, zuerst der Kupferstift und dann der Eiszylinder hervor.

Wie die Fundamentalgleichung (p. 781)

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\Delta v \cdot T}{L}$$

zeigt, ist das Steigen oder Fallen des Schmelzpunktes bei wachsendem Drucke von dem Vorzeichen der Volumenänderung abhängig. Es entsteht nun die Frage, welchen Verlauf die Schmelzpunktskurve bei stetig wachsendem Druck nimmt. OSTWALD[2] hat im Anschluß an POYNTING[3] angenommen, daß sie ebenso wie die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit an einem bestimmten Punkte aufhört. Dieser Punkt wäre dann ein „kritischer" Punkt, an dem die feste und flüssige Phase kontinuierlich ineinander übergehen. Der analytische Ausdruck für diesen Übergang ist das gleichzeitige Verschwinden der Volumenänderung Δv und der Schmelzwärme L; dann wird der Differentialquotient $\partial T/\partial p$ unbestimmt. Wenn es einen solchen stetigen Übergang gibt, so muß für den festen und flüssigen Aggregatzustand ein und dieselbe Zustandsgleichung gelten und die Druckvolumenkurve müßte nicht, wie gewöhnlich beobachtet wird, diskontinuierlich verlaufen, sondern so, wie es die gestrichelte Kurve der Figur 134 zeigt, und wie es die VAN DER WAALSsche Theorie für den Übergang flüssig-gasförmig verlangt. ab und cd sind die stabilen Äste der Kurve, ce ist das Gebiet der unterkühlten Flüssigkeit und e der höchste Druck, bis zu dem eine Flüssigkeit unterkühlt werden könnte.

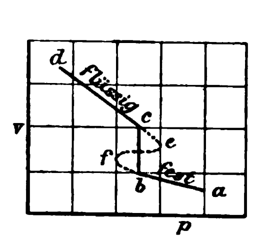
Das Gebiet bf der instabilen festen Phase ist ebensowenig experimentell verifiziert worden, wie der kritische Punkt fest-flüssig. Deshalb und aus molekulartheoretischen Gründen stellte TAMMANN[4] der OSTWALD-POYNTING-Theorie die entgegengesetzte Ansicht gegenüber, daß es keinen kontinuierlichen Übergang dieser beiden Aggregatzustände geben kann. Eine Flüssigkeit könnte sich vielleicht stetig in einen amorphen, glasigen Körper verwandeln,

[1] MOUSSON, POGG. Ann. 1858. p. 105. — [2] W. OSTWALD, Lehrbuch II. 2. 389. 432. — [3] J. H. POYNTING, Phil. Mag. (5) 12. 32. 1881. — [4] G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. 21. 17. 1896; vgl. ferner Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

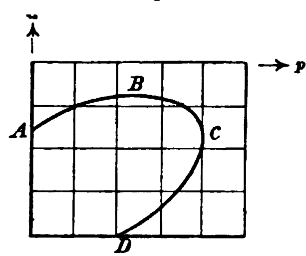
Digitized by Google

niemals aber in einen anisotropen, kristallisierten. Denn in den letzteren besitzen die Molekeln eine gewisse Ordnung, in flüssigen und amorphen jedoch nicht, und zwischen Ordnung und Unordnung gibt es nur einen sprunghaften Übergang.

Daher besitzt die Schmelpunktskurve keinen Endpunkt, sondern bildet einen geschlossenen Kurvenzug, wie er z. B. durch die Figur 135 dargestellt wird. Zunächst steigt, falls die Volumenausdehnung beim Schmelzen positiv ist, der Schmelzpunkt durch den Druck, bis er am Punkte B für $\Delta v = 0$ ein Maximum erreicht; dann sinkt die Kurve und kehrt sich im Punkte C für $L = 0$ um. Der von der Kurve eingeschlossene Raum stellt das Zustandsfeld des Kristalls dar. Jenseits ABC existiert die Flüssigkeit, jenseits CD das amorphe Glas. Für höhere



Figur 134.



Figur 135.

Drucke besitzt also der Stoff zwei Schmelzpunkte, den ersten als Gleichgewichtspunkt zwischen Kristall und Flüssigkeit, den zweiten als Gleichgewichtspunkt zwischen Kristall und Glas. Es ist jedoch wenig Aussicht vorhanden, diesen letzteren zu realisieren, weil die Geschwindigkeit der Umwandlung in ihm jedenfalls sehr klein ist.

Auch diese Form der Schmelzpunktskurve ist in ihrem ganzen Umfange noch nie verifiziert worden, doch ist ihr Verlauf und vor allem die Tatsache, daß Δv und L nicht gleichzeitig Null werden (vgl. p. 784), durch eine große Reihe von Experimentaluntersuchungen TAMMANNs und seiner Mitarbeiter wahrscheinlich gemacht worden. Bei Ausdehnung der Schmelzversuche auf Drucke von mehreren Tausend Atmosphären fand er stets die schon von DAMIEN angegebene Formel (siehe oben)

$$t_p = t_{p=1} + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

bestätigt. Hieraus folgt, daß die Schmelztemperatur ein Maximum erreicht, das sich aus den Koeffizienten a und b berechnen läßt. In der folgenden Tabelle stehen in den ersten beiden Reihenpaaren die experimentell bestimmten Schmelztemperaturen für die niedrigsten und höchsten angewandten Drucke (in Atmosphären), in der dritten Kolumne die für den maximalen Schmelzpunkt nach der obigen Gleichung berechneten Werte

Substanz	gefunden				berechnet	
	p	t^0	p	t^0	p	t^0_{max}
Phosphor	1	43,9	2000	97,4	14400	438
Kohlensäure	5,1	− 56,7	2800	− 7,5	13000	+ 60
Benzophenon	1	47,7	1500	86,2	10200	189
Naphthalin	1	79,8	3500	187,0	11500	261
Benzol	1	5,3	3500	81,4	7620	113
Cyanwasserstoff	1	− 13,4	4000	50,1	7400	81
Essigsäure	1	16,6	1900	44	4600	67,2
Dimethyläthylkarbinol . .	1	− 9,0	4500	34,5	4750	36,5

Beim Dimethyläthylkarbinol ist also das Maximum nahezu erreicht, während es bei den anderen Stoffen noch weit von dem benutzten Maximaldrucke entfernt liegt.

Digitized by Google

Für Metalle fand TAMMANN[1] folgende Übereinstimmung für die beobachteten und aus der Schmelzwärme und der Volumenänderung berechneten Werte dT/dp

Metall	t^0	L	Δv	$\frac{dT}{dp}$ beob.	$\frac{dT}{dp}$ ber.
Quecksilber . . .	− 38,8	2,82	0,0026	0,0051	0,0054
Kalium	59,5	15,7	0,029	0,0143	0,0146
Natrium	97,4	31,7	0,029	0,0079	0,0076
Zinn	241	14,2	0,0039	0,0033	0,0022
Wismut	268	12,6	− 0,0034	− 0,0033	− 0,0039

Für Sn und Bi sind die Differenzen nicht unerheblich, möglicherweise infolge der Ungenauigkeit der Δv-Werte, die älteren Büchern entnommen sind. Der Schmelzpunkt von Sn und Bi wächst bis zu 3000 Atmosphären linear mit dem Drucke, für Kalium dagegen gilt die quadratische Formel.

Nur bei einem Stoffe ist es TAMMANN gelungen, den maximalen Schmelzpunkt zu erreichen und zu überschreiten, nämlich beim Glaubersalz, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, welches bei gewöhnlichem Drucke unter auffallend geringer Volumenänderung schmilzt. Bei 1 Atmosphäre schmilzt Glaubersalz bei 32,6°, und dieser Schmelzpunkt wird durch Drucksteigerung zunächst erhöht. Bei sehr hohen Drucken sinkt er jedoch, so daß er bei etwa 3000 Atmosphären nur 30,0° beträgt. Aus der Volumenänderung Δv und ihrer experimentell bestimmten Abhängigkeit vom Drucke und aus der Schmelzwärme L berechnet TAMMANN die folgende Tabelle

p kg pro qcm	$d\,t^0$	p kg pro ccm	$d\,t^0$
100	+ 0,045	1000	− 0,043
200	+ 0,079	2000	− 1,19
460	+ 0,122	3000	− 3,43

Der maximale Schmelzpunkt ist also bei 460 kg pro qcm erreicht.

Daß die Volumenänderung beim Schmelzen mit steigendem Drucke allmählich abnimmt und sich dem Nullwert nähert, hat TAMMANN[2] auch direkt bestimmt, und aus den erhaltenen Werten nach der Gleichung

$$L = T \frac{dp}{dT} \Delta v$$

die Schmelzwärme für verschiedene Werte berechnet. Die Ergebnisse sind die folgenden

Substanz	Schmelzdruck in Atmosphären	Schmelztemp. t^0	Volumendifferenz pro 1 g in ccm	L
Dimethyläthylkarbinol .	215	− 5,45	0,0403	11,9
	2515	+ 30,00	0,0144	11,0
Benzol	1	5,43	0,1307	30,6
	2620	66,00	0,0738	32,6
	3250	77,96	0,0693	—
Naphthalin	1	80,10	0,1458	34,1
	1776	138,80	0,1054	32,5
Phosphor	1	43,94	0,0191	5,03
	2155	100,18	0,0148	5,19
Benzophenon	1	48,00	0,0853	23,4
	1910	95,00	0,0679	25,8

[1] G. TAMMANN, Ztschr. f. anorgan. Chem. 40. 53. 1904. — [2] G. TAMMANN, DRUDES Ann. 3. 161. 1900.

Digitized by Google

Diese Zahlen machen es sehr wahrscheinlich, daß sich Δv mit steigendem Drucke, aber nicht gleichzeitig mit L, der Null nähert.

Die Änderung der Schmelzwärme L im Verlaufe der Schmelzpunktskurve ist bedeutend schwieriger zu übersehen. Wegen der Temperaturzunahme müßte bei konstantem Drucke

$$\frac{dL}{dT} = c_{\text{flüssig}} - c_{\text{fest}}$$

sein, wenn $c_{\text{flüssig}}$ die spez. Wärme der Flüssigkeit und c_{fest} die des festen Stoffes ist. Da bei den meisten Substanzen $c_{\text{flüssig}} > c_{\text{fest}}$ ist, so müßte L mit steigender Temperatur zunehmen. Infolge der Druckänderung gilt jedoch nicht diese einfache Gleichung, sondern eine andere, thermodynamisch von PLANCK[1] abgeleitete, nämlich

$$\frac{dL}{dT} = c_{\text{flüssig}} - c_{\text{fest}} + \frac{L}{T} - \frac{L}{v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}}} \cdot \frac{\partial (v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}})}{\partial T} \,.$$

Es ist daher nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob dL/dT auch negativ und L schließlich 0 und < 0 werden kann.

Nach unseren heutigen Kenntnissen darf daher die TAMMANNsche Theorie als die wahrscheinlichere, jedoch noch nicht als in ihrem ganzen Umfange bewiesen gelten. Diese Ansicht wird auch von ROOZEBOOM vertreten.

Die Methode, deren sich TAMMANN bei seinen meisten Versuchen bediente, war die folgende: Bei konstanter Temperatur wurde eine Druckänderung in bestimmten Zeitabständen hervorgerufen. Führte diese nicht zu einem Punkte der Gleichgewichtskurve, so erfolgte durch Abgabe oder Aufnahme der Kompressions- oder Dilatationswärme eine der ursprünglichen Druckänderung entgegengesetzte kleine Druckänderung, die im Laufe von 10—20 Minuten zu einem konstanten Drucke führte. Geht dagegen eine Änderung des Aggregatzustands vor sich, so ist die der willkürlichen Druckänderung folgende Reaktion viel bedeutender. Die Versuche wurden in Stahlzylindern ausgeführt, die Drucke mit einem Federmanometer gemessen.

Bei einigen Versuchen, den maximalen Schmelzpunkt zu erreichen, benutzte TAMMANN das schon im Prinzip von MOUSSON[2] angegebene Verfahren: Ein Stahlzylinder enthielt den zu untersuchenden Stoff unter einem ungefähr bekannten Drucke und im Innern einen beweglichen Platinstift. Beim Erhitzen in einem Temperaturbade wird der Stahlzylinder von Zeit zu Zeit umgekippt. Ist der Stoff geschmolzen, so fällt der Platinstift mit hörbarem Geräusch zu Boden (vgl. p. 784).

Physikalische Gemische.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen einfachen Stoffen, deren Bestandteile durch chemische Kräfte verbunden sind, stehen die physikalischen[3] und die mechanischen Gemische. Jene sind auf physikalischem Wege voneinander trennbar, diese einfach mechanisch ohne Aufwand von Energie. In mechanischen Gemischen bestehen danach die Komponenten völlig unabhängig voneinander und jede von ihnen verhält sich in betreff ihres Schmelzpunktes genau wie bei Abwesenheit der anderen. In den physikalischen Gemischen dagegen findet eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten statt, die naturgemäß eine Funktion der Mengenverhältnisse ist. Ein einheitlicher Körper ist dann hinsichtlich des Schmelzpunktes der Spezialfall, daß in einem physikalischen Gemisch eine Komponente in unendlicher Menge gegenüber den anderen zugegen ist.

---

[1] M. PLANCK, Thermodynamik. 1897. p. 139. — [2] MOUSSON, POGG. Ann. 1858. p. 105. — [3] Vgl. W. NERNST, Theoret. Chem. 4. Aufl. 1903. p. 101.

Digitized by Google

Ein physikalisches Gemisch von zwei Komponenten besteht, vom phasentheoretischen Standpunkte, aus zwei unabhängigen Bestandteilen. Es steht daher nach der Phasenregel nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von vier Phasen in einem unveränderlichen Gleichgewicht; bei Anwesenheit von drei Phasen, also einer festen, flüssigen und der gasförmigen, besitzt es noch eine Freiheit. Mithin ist der Punkt, in welchem sich aus einem flüssigen Gemisch ein fester Stoff ausscheidet, nicht durch die Natur der beiden Komponenten eindeutig bestimmt, sondern von einer beliebig veränderlichen Größe, z. B. von ihrem Mengenverhältnis abhängig. Nur bei gleichzeitiger Ausscheidung zweier fester Phasen fehlt diese Freiheit (s. u. unter „eutektischen Gemischen").

In betreff des Schmelzens und Erstarrens physikalischer Gemische (Lösungen, Legierungen, Amalgame) ist der theoretisch, wie experimentell völlig durchgearbeitete Fall der, daß die eine Komponente im großen Überschuß vorhanden ist und sich beim Erstarren allein ausscheidet[1]; es sind dies die sogen. verdünnten Lösungen.

Kühlt man eine verdünnte Lösung ab, so beginnt, wenn Unterkühlung ausgeschlossen wird, bei einer gewissen Temperatur, der Gefriertemperatur, festes Lösungsmittel sich auszuscheiden. Bei dieser Temperatur wird die Lösung mit einem dazugebrachten Stück Eis (= festes Lösungsmittel) im Gleichgewicht sein, derart, daß sich dieses weder vergrößert noch verkleinert. Die Lösung ist bei der Gefriertemperatur mit Eis gesättigt; bei tieferer Temperatur würde sie unterkühlt, gleichsam übersättigt an Eis sein, denn das Zubringen von Eis würde die Ausscheidung von weiterem Lösungsmittel als Eis veranlassen. Bei höherer Temperatur würde sich so viel zugebrachtes Eis lösen, bis die Lösung bei dieser Temperatur an Eis gesättigt wäre, d. h. sie würde sich durch Schmelzen zugebrachten Eises so weit verdünnen, bis diese Temperatur zur Gefriertemperatur würde.

Die Gefriertemperatur einer Lösung liegt nun stets tiefer als die des Lösungsmittels in reinem Zustande, und zwar ist diese Temperaturdifferenz, die Gefrierpunktserniedrigung, proportional der Menge des gelösten Stoffes, wie Blagden[2] bereits erkannte und Rüdorff[3] nochmals entdeckte. Aus den Zahlen des letzteren stammen die folgenden Beispiele. M ist die Gewichtsmenge Salz auf 100 g Wasser, t die Depression des Gefrierpunkts:

KCl			$NaNO_3$			K_2CO_3		
M	t	t/M	M	t	t/M	M	t	t/M
1	0,45°	0,450	1	0,4°	0,400	1,41	0,45°	0,319
2	0,9	0,450	2	0,75	0,375	3,06	0,95	0,310
4	1,8	0,450	4	1,5	0,391	5,29	1,7	0,321
6	2,65	0,442	6	2,35	0,362	7,715	2,45	0,318
8	3,55	0,443	8	2,9	0,360	12,20	3,9	0,319
10	4,4	0,440	10	3,6	0,363	14,86	4,7	0,316
12	5,35	0,446	12	4,35	0,350			
			14	4,9	0,355			
			16	5,65	0,353			

Die Konstanz des Quotienten t/M ist ein Maß für die Proportionalität von t und M. Bei manchen Salzen fand sich eine Zunahme des fraglichen Quotienten;

[1] Daß sich aus Lösungen in der Tat das reine feste Lösungsmittel allein ausscheidet, ist experimentell von Rüdorff durch Analyse des aus wässerigen Salzlösungen ausgefrorenen Eises, von Fritzsche durch die Farblosigkeit des aus gefärbten Lösungen ausfrierenden Eises nachgewiesen worden, und wird vor allem durch die allgemeine Anwendbarkeit der weiterhin unter dieser Voraussetzung abgeleiteten Gesetze erhärtet. — [2] Blagden, Phil. Trans. **78**. 277. 1788. — [3] Rüdorff, Pogg. Ann. **114**. 63. 1861; **116**. 55. 1862; **145**. 599. 1871.

Digitized by Google

wenn jedoch das Salz als verbunden mit Wasser in Rechnung gesetzt wird, ergab sich ein wesentlich geringeres Ansteigen des Quotienten. Als Beispiel folge:

$CaCl_2$			$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$		
M	*t*	*t/M*	*M*	*t*	*t/M*
1	0,4°	0,400°	1,99	0,4°	0,201
2	0,9	0,450	4,02	0,9	0,223
4	1,85	0,462	8,21	1,85	0,225
6	2,85	0,476	12,57	2,85	0,226
8	3,9	0,487	17,20	3,9	0,226
10	4,9	0,490	21,80	4,9	0,224
14	7,4	0,528	31,89	7,4	0,232
18	10,0	0,555	43,05	10,0	0,231

Weiterhin wies DE COPPET nach, daß die RÜDORFFschen Beobachtungen, betreffend die Hydratisierung von Salzen nicht einwandsfrei seien, indem namentlich der Gang der Gefrierpunkte nicht auf eine sprunghaft Änderung des Hydratisierungsgrades schließen lasse, wie RÜDORFF z. B. bei Chlornatrium zu finden glaubte, welches von 0 bis -9° als NaCl, bei tieferen Temperaturen als $NaCl \cdot 2\,H_2O$ gelöst sein sollte.

Das wichtigste Ergebnis von DE COPPETS Arbeiten[1] war jedoch die Erkenntnis, daß die Gefrierpunktserniedrigungen äquimolekularer Mengen analoger Salze nahezu gleiche sind. Einige seiner Zahlen folgen und bedeuten die von einer Grammolekel des Salzes in 100 g Wasser hervorgebrachte („molekulare") Gefrierpunktserniedrigung:

KCl	33,6	$BaCl_2$,	15 aq	43,4
KBr	34,8	$SrCl_2$,	15 aq	41,6
KJ	35,2	$CaCl_2$,	15 aq	43,2
NH_4Cl	34,8	$CuCl_2$,	15 aq	44,5
		$MnCl_2$,	15 aq	47,2
KNO_3	27,0			
$NaNO_3$	26,4	$FeSO_4$,	7 aq	15,3
		$ZnSO_4$,	7 aq	15,8
		$MgSO_4$,	7 aq	18,0
		$CuSO_4$,	7 aq	17,5

RAOULT[2] erweiterte die Forschung dahin, daß er die durch organische Stoffe hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen studierte und als Lösungsmittel außer Wasser noch eine Anzahl weiterer verwandte. Er konnte DE COPPETS Resultat dahin verallgemeinern, daß für jedes einzelne Lösungsmittel die molekulare Erniedrigung der verschiedensten gelösten Stoffe nahe konstant ist. Die Werte dieser Konstanten für eine Grammolekel, gelöst in 100 g Lösungsmittel, sind für

Wasser . . .	37° bezw. 18,5°	Benzol	49°
Ameisensäure .	28	Nitrobenzol	70,5
Essigsäure . .	39	Äthylenbromid	117

Aus diesen Zahlen glaubte RAOULT weiter schließen zu dürfen, da sie dem Molekulargewicht der Lösungsmittel etwa umgekehrt proportional sind, daß „eine Molekel irgend eines zusammengesetzten Stoffes, in 100 Molekeln einer Flüssigkeit gelöst, deren Erstarrungspunkt um eine nahezu konstante Größe, 0,62° C, erniedrigt". Man müßte jedoch dazu das Molekulargewicht des Wassers 3 bezw. $1\frac{1}{2}$ fach so groß, wie üblich, annehmen.

---

[1] DE COPPET, Ann. Chim. Phys. (4) **23.** 366. 1871; **25.** 502. 1872; **26.** 98. 1872. — [2] F. RAOULT, C. R. **94.** 1517; **95.** 188 u. 1030. 1882; Ann. Chim. Phys. (5) **28.** 137. 1883; (6) **2.** 66. 1884.

Digitized by Google

Durch spätere Untersuchungen an einer größeren Zahl Lösungsmittel, wie durch die Erkenntnis der theoretischen Grundlagen dieser empirischen Gesetzmäßigkeiten ist diese letzte Folgerung Raoults als nicht zutreffend erwiesen worden.

Für die Konstanz der Molekularerniedrigung verschiedener gelöster Stoffe in einem Lösungsmittel folgen einige von Raoults Daten, die über 200 Substanzen umfassen. Zur Beurteilung der Größe der Schwankungen um die Konstanz sind die Extreme der Abweichungen unter den folgenden Zahlen mit aufgeführt.

Lösungen in Wasser.

Methylalkohol	17,3	Ameisensäure	19,3
Glyzerin	17,1	Oxalsäure	22,9
Rohrzucker	18,5	Weinsäure	19,5
Phenol	15,5	Äther	16,6
Chloralhydrat	18,9	Anilin	15,3
Arsensäure	42,6	Salpetersäure	35,8
Phosphorsäure	42,9	Chlornatrium	35,1
Kali	35,3	Chlorammonium	34,8
Cyankalium	32,2	Chlorkalium	33,6

Lösungen in Ameisensäure.

Benzol	29,4	Aceton	27,8
Chloroform	26,5	Kaliumformiat	28,9
Äther	28,2	Arsenchlorür	26,6

Lösungen in Essigsäure.

Benzoesäure	43,0	Tetrachlormethan	38,9
Wasser	33,0	Jodmethyl	38,8
Nitrobenzol	41,0	Naphthalin	39,2
Methylalkohol	35,7	Methylsalicylat	39,1
Pikrinsäure	39,8	Senföl	38,2

Lösungen in Benzol.

Narkotin	52,1	Schwefelkohlenstoff	49,7
Anilin	46,3	Äthylenchlorid	48,6
Aldehyd	48,7	Äther	49,7
Chloral	50,3	Äthylformiat	49,3
Naphthalin	50,0	Essigsäurechlorid	47,0

Lösungen in Nitrobenzol.

Äther	67,4	Zinnchlorür	71,4
Naphthalin	73,6	Aceton	69,2
Schwefelkohlenstoff	70,2	Benzaldehyd	70,3
Benzol	70,6	Terpentinöl	69,8

Lösungen in Äthylenbromid.

Schwefelkohlenstoff	117	Chloroform	118
Benzol	119	Arsenchlorür	118

Bei einer Anzahl Stoffe, namentlich in Benzol-, Nitrobenzol- und Äthylenbromidlösung ergaben sich die Gefrierpunktserniedrigungen nur etwa halb so groß als nach dem angenommenen Molekulargewicht der Fall sein sollte. Die Erscheinung erklärt sich durch die Annahme von Doppelmolekeln des gelösten Stoffes und wird in einigen Fällen dadurch erhärtet, daß dieselben Stoffe auch infolge ihrer Dampfdichte als polymerisiert anzusprechen sind.

Ausnahmen im entgegengesetzten Sinne bilden die wässerigen Lösungen der Elektrolyte, also die der Salze, Säuren und Basen, die durchweg bedeutend zu große

Digitized by Google

Depressionen liefern. Diese Körper sind nach der 1887 von ARRHENIUS[1] aufgestellten und seitdem in vielseitigster Weise bewährten[2] Dissoziationstheorie bei bestimmter Konzentration als bis zu einem bestimmten Teil in ihre Ionen zerfallen anzusehen, d. h. in diejenigen Bestandteile ihrer Molekeln, die nach HITTORF[3] unabhängig voneinander den Transport der Elektrizität durch die Elektrolyten vermitteln.

Die VAN'T HOFFsche Theorie der Lösungen gibt die theoretische Deutung dieser empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Nach dieser gehorchen alle Stoffe in verdünnten Lösungen den Gasgesetzen (von BOYLE, GAY-LUSSAC und AVOGADRO), wenn man an Stelle des Gasdrucks den osmotischen Druck π (s. Artikel „Osmotischer Druck") setzt.

Denke man sich nun eine große Menge einer Lösung, die auf je n gelöste Molekeln N des Lösungsmittels erhält, bei der Gefriertemperatur T des reinen Lösungsmittels, so kann man folgenden umkehrbaren Kreisprozeß betrachten.

1. Die Lösung wird von T auf ihre Gefriertemperatur $T - \Delta$ abgekühlt.

2. Bei der Temperatur $T - \Delta$ wird aus ihr so viel Lösungsmittel ausgefroren, wie auf eine Molekel gelösten Stoffes kommt, also N/n Molekeln; die dabei freiwerdende Wärmemenge ist als $\frac{N}{n}\lambda$, wenn λ die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels bezeichnet.

3. Lösung und festes Lösungsmittel werden getrennt und so auf T erwärmt.

4. Bei T wird das feste Lösungsmittel geschmolzen, wobei wiederum die Wärmemenge $\frac{N}{n}\lambda$ gebunden wird.

5. Die N/n Molekeln des nunmehr flüssigen Lösungsmittels läßt man durch eine halbdurchlässige Wand (die nur für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff durchdringlich ist) zu der übrigen Lösung wieder hinzu diffundieren. Dabei leistet der osmotische Druck π der Lösung Arbeit über das Volumen v der N/n flüssigen Lösungsmittelmolekeln, also πv.

Nun verhält sich nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die bei einem umkehrbaren Kreisprozeß gewinnbare Arbeit zur gesamten beteiligten Wärmemenge, wie der Temperaturunterschied zur absoluten Temperatur des Vorganges, also hier die Arbeit πv zur Gesamtwärme $\frac{N}{n}\lambda$, wie Δ zu T:

$$\frac{\pi v}{\frac{N}{n}\lambda} = \frac{\Delta}{T} \quad , \qquad \text{also} \qquad \Delta = \frac{n}{N}\,\frac{T\pi v}{\lambda} \quad .$$

Da nach den Gasgesetzen $\pi v = RT = 1{,}99\,T\,\text{cal}$ ist, wenn v das Volumen einer Grammolekel des gelösten Stoffes in der Lösung bedeutet, also mit dem Volumen v der N/n Lösungsmittelmoleken für den vorausgesetzten Fall sehr verdünnter Lösung identisch ist, so wird die Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta = \frac{n}{N} \cdot \frac{1{,}99\,T^2}{\lambda} \quad ;$$

und für 1 Molekel des Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels $= 100/M$ Molekeln (M = Molekulargewicht des Lösungsmittels)

$$\Delta = \frac{M}{100} \cdot \frac{1{,}99\,T^2}{ML} = \frac{0{,}0199\,T^2}{L} \quad ,$$

[1] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. 1. 631. 1887. — [2] Vgl. z. B. R. ABEGG, Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Stuttgart 1903. — [3] s. Artikel „Elektrolyse".

Digitized by Google

wenn $\lambda = LM$, also L die Schmelzwärme für 1 g Lösungsmittel bedeutet. Die Brauchbarkeit der Formeln zur Molekulargewichtsbestimmung durch Vergleich der durch eine bestimmte Menge gelösten Stoffes hervorgebrachten Depression mit der Molekulardepression $\varDelta$ leuchtet unmittelbar ein.

Inwieweit die Erfahrung diese Formeln VAN'T HOFFS bestätigt, zeigt folgende Tabelle, welche für die als Lösungsmittel betrachteten Substanzen einerseits die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $\varDelta$ bringt, wie sie bei Zusatz von einer Molekel gelösten Stoffes zu 100 g des Lösungsmittels beobachtet, andererseits wie sie nach obiger Formel aus der absoluten Schmelztemperatur T und der beobachteten Schmelzwärme $L_{\text{beob.}}$ berechnet ist; endlich zum Vergleich mit letzterer die aus $\varDelta$ berechnete $L_{\text{ber.}}$

Molekulare Gefrierpunktserniedrigungen und Schmelzwärmen.

	$\varDelta$	$\frac{0{,}02\,T^2}{L}$	$T - 273^0$	L beob.	L ber.
1. Anorganische Lösungsmittel.					
Wasser	18,5	18,54	0	78,8 oder 79,9	78,75
Phosphor	390	399	44	5,034	5,153
Stickstoffdioxyd	41	39,9	−10,95	32,2—37,2	33,7
Zinnbromid	280	—	30	—	6,56
Phosphoroxychlorid	69	—	− 1,8	—	21,3
Antimontrichlorid	184	174	73,2	13,37	13,0
Antimontribromid	267	278	44,6	9,73	10,1
Schwefelsäuremonohydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$	48	50	8,4	31,72	33
2. Organische Lösungsmittel.					
Ameisensäure	28	27,5	8	57,38	56,4
Essigsäure	39	38,5	17	43,66	43,1
Laurinsäure	44	46,9	43,4	43,69	45,5
Stearinsäure	45	47,7	64	47,6	50,5
Krotonsäure	65	94,1	72	25,3	36,6
Benzol	51,2	51,9	5,5	29,9	30,3
p-Xylol	43	42,5	16	39,3	38,8
Naphthalin	69	70,0	80,1	35,625	36,1
p-Dichlorbenzol	74,8	71,1	52,7	29,9	28,4
p-Bromtoluol	82,1	89,3	26,9	20,15	21,9
Nitrobenzol	70	69,8	5,7	22,3	22,1
p-Chlornitrobenzol	109	118	83	21,4	23,8
Azoxybenzol	83,5	83,8	36	27,9	28,0
p-Toluidin	53	51	42,1	39	37,5
Phenol	72,7	78,6	40	24,93	27,0
p-Kresol	77	73	35,9	26,3	24,8
Benzophenon	98	87	48,1	23,7	21,0
Phenylessigsäure	90	97	79	25,4	27,5

Die zugrunde liegenden Bestimmungen von $\varDelta$, L und T stammen von RAOULT, BECKMANN, EYKMAN, RAMSAY, PATERNÒ, BRUNI, AUWERS, TOLLOCZKO, PERSON, PETTERSON u. a. (Literatur vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl., p. 501 ff.). Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist mit wenigen Ausnahmen vorzüglich.

Die Größe der Gefrierpunktserniedrigung steht mit der der Dampfdruckverminderung (s. Artikel „Dämpfe") in ursächlichem Zusammenhang, wie GULDBERG[1] zuerst nachgewiesen hat. Bei der Gefriertemperatur einer Lösung muß

[1] C. M. GULDBERG, C. R. 70. 1349. 1870.

Digitized by Google

nämlich der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Flüssigkeit gleich dem des festen Lösungsmittels sein, da beide bei dieser Temperatur im Gleichgewicht miteinander sind. Sind die Abszissen eines Koordinatensystems Temperaturen, die Ordinaten Dampfdrucke (Figur 136) und demnach *w w* die Druckkurve des reinen Lösungsmittels, *l l* die der Lösung, *e* die des festen Lösungsmittels, die, wie KIRCHHOFF gezeigt hat, beim Gefrierpunkt mit einem Knick an die des flüssigen sich anschließt, so ist der Punkt gleichen Dampfdruckes für Eis und Lösung der Schnittpunkt von *e* und *l* und der Gefrierpunkt die Abszisse dieses Punktes.

Nach der mechanischen Wärmetheorie besteht zwischen der Verdampfungswärme S_1 einer Flüssigkeit, ihrem Dampfdruck P und dem spezifischen Volumen v ihres Dampfes nach CLAPEYRON-CLAUSIUS die Gleichung

$$\frac{S_1}{T} = \frac{dP}{dT} v \qquad \text{oder} \qquad \frac{S_1}{T} = \frac{dP}{dT} \cdot \frac{RT}{P}$$

oder

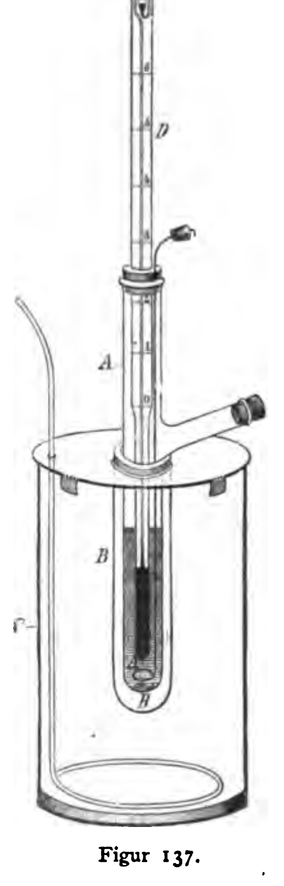
$$\frac{S_1}{RT^2} = \frac{d\ln P}{dT} ,$$

wenn v aus der Gasgleichung ersetzt wird.

Analog gilt für einen festen Körper (Lösungsmitteleis) zwischen seiner Verdampfungswärme S_2 und seinem Dampfdruck p die Beziehung

$$\frac{S_2}{RT^2} = \frac{d\ln p}{dT} .$$

Figur 136.



Figur 137.

Nun ist die Differenz $S_2 - S_1$ der Verdampfungswärmen von festem und flüssigem Lösungsmittel gleich der Schmelzwärme L, man erhält also durch Subtraktion obiger Gleichungen:

$$\frac{S_2 - S_1}{RT^2} = \frac{L}{RT^2} = \frac{d\ln \frac{p}{P}}{dT} .$$

Da L/RT^2 als reziproker Wert der molekularen Gefrierpunktsdepression (vgl. p. 789) konstant ist, so muß dT proportional $d\ln \frac{p}{P}$ sein, oder da die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist, so ist es auch $\ln \frac{p}{P}$, worin p, der Dampfdruck des festen Lösungsmittels, nach obiger Figur gleich-

Digitized by Google

zeitig der Dampfdruck der Lösung ist. Entwickelt man $ln\frac{p}{P} = ln\left(1 - \frac{P-p}{P}\right)$ in eine Reihe und vernachlässigt die höheren Glieder, so kann man $ln\frac{p}{P}$ ersetzen durch $\frac{P-p}{P}$, die „relative Dampfdruckerniedrigung", die nach dem BABO-WÜLLNERschen Gesetze ebenfalls der Konzentration proportional ist.

Zur Messung von Gefrierpunktserniedrigungen mit einer Genauigkeit von ca. $^1/_{100}{}^0$ dient der nebenstehend abgebildete BECKMANNsche Apparat.

In dem mit einem seitlichen Stutzen versehenen weiten Probierrohre A wird durch einen Korken das Thermometer D befestigt. Zur Abkühlung der zu untersuchenden Flüssigkeit auf den Gefrierpunkt wird A in den Luftmantel B eingesetzt, der sich in dem mit der Kältemischung gefüllten Gefäß C befindet. Die in A sich abkühlende Flüssigkeit wird durch einen Rührer in steter Bewegung gehalten. Durch den Stutzen kann man der Flüssigkeit gewogene Mengen der zu lösenden Substanz hinzufügen. Die Kapillare des Thermometers endigt in ein abwärts gebogenes, zum Teil mit Quecksilber gefülltes Reservoir, dessen Inhalt man zu größerem oder kleinerem Teile mit dem Quecksilber der Thermometerkugel und -kapillare in Kommunikation setzen kann, um dadurch das nur etwa 6^0 (in $^1/_{100}{}^0$ geteilt) umfassende Thermometer für verschiedene Temperaturen einstellen zu können.

Die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Lösungen sind im letzten Jahrzehnt Gegenstand vielfacher und zum Teil sehr sorgfältiger Untersuchungen gewesen. Ihr Zweck war eine möglichst genaue Prüfung des VAN'T HOFFschen Gesetzes von der Proportionalität von osmotischem Druck und Konzentration und des aus diesem abgeleiteten OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes für Elektrolyte.[1] Die Methode war im allgemeinen die BECKMANNsche, doch ist es bei genauen Messungen erforderlich, die Einwirkung der Temperatur des Außenbades in Rechnung zu ziehen (vgl. NERNST und ABEGG). An Stelle eines Quecksilberthermometers verwandten HAUSRATH (l. c.) u. a. ein System von Thermoelementen aus Eisen-Konstantan. TH. W. RICHARDS und J. WALKER und A. J. ROBERTSON empfehlen die zu untersuchende Lösung mit viel reinem Eis zu vermischen und nach Einstellung einer konstanten Temperatur die Konzentration der Lösung durch Analyse festzustellen. Eine solche Analyse erscheint unter allen Umständen bei Präzisionsbestimmungen erforderlich.

Die Einstellung des Gefrierpunktes ist, wie zuerst NERNST und ABEGG (l. c.) zeigten, und wie von den späteren Beobachtern durchweg bestätigt wurde, nicht unabhängig von der Temperatur des umgebenden Bades; denn die Teile der Flüssigkeit, die nicht in unmittelbarer Berührung mit Eisoberflächen sind, werden durch Leitung und Strahlung seitens der anders temperierten Umgebung von der Gefriertemperatur entfernt, umsomehr je geringer die in gegenseitiger Berührung stehende Eis-Lösungsoberfläche ist und je weiter die „Konvergenztemperatur", d. h. die Temperatur t_0, der das System ohne Anwesenheit von Eis in der Lösung zustrebt, von der wahren Gefriertemperatur abliegt. Ferner ist das Rühren von Bedeutung, einerseits indem es die Erreichung der Gefriertemperatur beschleunigt, andererseits indem es Wärme durch Reibung entwickelt. Schließlich ist die Geschwin-

[1] W. NERNST u. R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 681. 1894. R. ABEGG, ibid. **20.** 223. F. L. LOOMIS, WIED. Ann. **57.** 502. 1896. M. WILDERMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 352. M. ROLOFF, ibid. **18.** 572. 1895. HAUSRATH, DRUDES Ann. **9.** 544. 1902. PRYTZ, ibid. **7.** 882. BARNES, Trans. Nova Scot. Inst. of Sciences **10.** 139. 1899. HEBB, ibid. **10.** 409. W. A. ROTH, Ztschr. f. phys. Chem. **43.** 539. H. JAHN, ibid. **50.** 129. W. BILTZ, ibid. **40.** 218. TH. W. RICHARDS, ibid. **44.** 563. J. WALKER u. A. J. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. Edinb. **24.** 363. KAHLENBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **17.** 583; Journ. Phys. Chem. **5.** 354. H. C. JONES, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 536; ferner H. C. JONES und Mitarbeiter, Amer. Chem. Journ. **19** ff.; vgl. auch die kritische Zusammenstellung von K. DRUCKER, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart, Enke, 1905.

Digitized by Google

digkeit des Eisschmelzens in der jeweiligen Lösung von Einfluß: je schneller das temperaturregulierende Schmelzen erfolgt, um so weniger können die äußeren Einflüsse den scheinbaren Gefrierpunkt t' gegen den wahren Gefrierpunkt verschieben.

Es gelten für die Einstellung des Gefrierpunktes mit der Zeit z folgende Beziehungen:

$$(1) \qquad \frac{dt}{dz} = K(T_0 - t) \qquad \text{oder} \qquad K(z_2 - z_1) = ln\frac{T_0 - t_1}{T_0 - t_2} \quad ,$$

soweit es auf die Schmelzung bezw. Ausscheidung von Eis allein ohne Rücksicht auf die übrigen Einflüsse ankommt. Die Konstante K ist u. a. der Gesamtoberfläche und der Schmelzwärme des festen Lösungsmittels proportional; ferner

$$(2) \qquad \frac{dt}{dz} = k(t_0 - t) \qquad \text{oder} \qquad k(z_2 - z_1) = ln\frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \quad ,$$

sofern es allein auf die Erreichung der Konvergenztemperatur wegen der äußeren Einflüsse ankommt, also abgesehen von der Anwesenheit des festen Lösungsmittels. Der scheinbare Gefrierpunkt t' stellt den stationären Zustand dar, bei welchem die beiden Geschwindigkeiten einander entgegengesetzt gleich werden; also ist

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0) \quad ,$$

er fällt also nur mit T_0 zusammen, wenn $t_0 = t'$ oder $k/K = 0$ ist.

Das allgemeine Ergebnis dieser Arbeiten läßt sich folgendermaßen zusammenfassen. Für Nichtelektrolyte (z. B. Rohrzucker, Harnstoff u. s. w.) gilt das van't Hoffsche Gesetz in verdünnten Lösungen; in konzentrierten dagegen treten Abweichungen auf, denen man durch Erweiterung der Theorie der Lösungen Rechnung tragen muß. In den Lösungen von Elektrolyten dagegen ist es bisher außer in den verdünntesten ($< {}^1/_{100}$ n.) Lösungen noch nicht vollständig gelungen, die beobachteten Gefrierdepressionen aus den Konzentrationen und Dissoziationsgraden theoretisch zu erklären.

Nach der Theorie von Arrhenius sind die starken Elektrolyte, also alle Salze, starken Säuren und Basen, in wässerigen Lösungen weitgehend in ihre Ionen gespalten. Ihre Lösungen enthalten daher mehr osmotisch wirksame Molekeln als äquivalente Lösungen von Nichtelektrolyten und besitzen daher einen tieferen Gefrierpunkt als diese. Aus der scheinbaren Molekulardepression kann der Dissoziationsgrad berechnet werden. Da dieser nach dem Massenwirkungsgesetz mit steigender Konzentration abnimmt, so müßte auch die Molekulardepression in konzentrierten Lösungen stets kleiner werden. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, vielmehr durchläuft sie in den Lösungen mancher Salze ein Minimum und erreicht bei großen Konzentrationen entgegen der Theorie wieder höhere Werte. Dieses eigentümliche Verhalten wird z. B. durch folgende Tabelle (nach Jones und Getman)[1] erläutert: m bedeutet die molekulare Konzentration, Δ die Gefrierpunktserniedrigung gegen reines Wasser, Δ/m die Molekulardepression (für binäre Salze bei vollständiger Dissoziation = 3,70, für ternäre = 5,55 u. s. w.).

Dies Ansteigen der Werte Δ/m mit der Konzentration wächst stets bei gleichem Kation in der Reihe NO_3, Cl, Br, J, bei gleichem Anion mit sinkender Elektroaffinität des Kations. Die Ursache scheint auf einer Hydratbildung der gelösten Molekeln oder Ionen zu beruhen, die die aktive Masse des freien Lösungsmittels verkleinert und dadurch die Konzentration des gelösten Stoffes scheinbar vergrößert. Doch ist es bis jetzt nicht möglich, irgend welche quantitative Schlüsse auf die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Hydrate zu ziehen.

[1] H. C. Jones u. Getman, Ztschr. f. phys. Chem. 40. 385.

Digitized by Google

$Ca(NO_3)_2$

m	Δ^0	Δ/m
0,042	0,200	4,76
0,104	0,470	4,52
0,208	0,910	4,37
0,415	1,820	4,39
1,038	5,070	4,89
1,660	8,680	5,23
2,075	11,600	5,59
2,905	19,320	6,65
3,320	24,320	7,33

$CaCl_2$

m	Δ^0	Δ/m
0,102	0,505	4,98
0,204	1,012	4,96
0,306	1,537	5,02
0,408	2,104	5,16
0,612	3,348	5,47
1,000	6,345	6,345
2,000	17,867	8,934
2,598	29,000	11,16
3,248	46,500	14,32

CaJ_2

m	Δ^0	Δ/m
0,078	0,374	4,85
0,156	0,743	4,77
0,312	1,576	5,05
0,624	3,820	6,12
1,248	10,030	8,04
2,184	27,000	12,37
3,120	60,000	19,23

$AlCl_3$

m	Δ^0	Δ/m
0,040	0,276	6,04
0,102	0,578	5,68
0,200	1,148	5,74
0,398	2,596	6,52
0,657	5,120	7,79
1,195	13,610	11,40
1,434	19,518	13,60
2,129	45,000	21,18

Auch dem Erstarren von Lösungen geht ebenso wie dem der einheitlichen Stoffe (s. p. 771) eine Unterkühlung voraus. Diese wird aufgehoben durch mechanische Erschütterung, durch Impfung mit einem Kristall des Lösungsmittels oder durch sehr starke Abkühlung. Die Geschwindigkeit, mit der sich der stabile Gleichgewichtszustand einstellt, die Kristallisationsgeschwindigkeit, ist von verschiedenen Umständen abhängig. Nach NERNST und ABEGG[1] ist die Kristallisationsgeschwindigkeit einer bestimmten Lösung proportional der Gesamtoberfläche der bereits vorhandenen festen Substanz und dem Betrag der Überkaltung. Andererseits sinkt die Konstante wie jede andere Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur. Unter vergleichbaren Umständen wird nach MOORE[2] und BOGOJAWLENSKY[3] die Kristallisationsgeschwindigkeit eines Stoffes erniedrigt durch den Zusatz eines anderen. Nach V. PICKARDT[4] ist diese Erniedrigung proportional der Quadratwurzel aus der Molekularkonzentration des Zusatzes, wie für Lösungen vieler Stoffe in Benzoesäureanhydrid und Benzophenon bewiesen wird. Die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit soll daher geradezu zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden können. Doch sind die Ergebnisse V. PICKARDTS nicht allgemein bestätigt worden, wie die Arbeiten von DREYER[5], PADOA[6] und PADOA und GALEATI[7] zeigen. Zusätze erniedrigen die Schmelztemperatur und damit den Abstand der unterkühlten Flüssigkeit vom Gleichgewichtspunkt. Außerdem kommt ihnen jedoch noch eine spezifische hemmende Wirkung auf die Kristallisationsgeschwindigkeit zu. Offenbar sind diese Erscheinungen komplizierter Natur, da sie von der inneren Reibung, der Diffusion und der Wärmeleitfähigkeit abhängen.

Daß die für Lösungen gültigen Gefrierpunktsgesetze auch für die Metalllegierungen zutreffen, ist zunächst qualitativ darin bestätigt zu sehen, daß die Metalle durch Zusatz anderer ihren Schmelzpunkt erniedrigen. Die Anwendung der Blei–Zinnlegierungen als Lötmaterial beruht darauf. Bekannt sind ferner folgende niedrig schmelzende Legierungen:

[1] W. NERNST und R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 682. 1894. — [2] MOORE, ibid. **12.** 545. 1893. — [3] BOGOJAWLENSKY, ibid. **27.** 285. — [4] V. PICKARDT, ibid. **42.** 17. 1902. — [5] DREYER, ibid. **48.** 467. 1904. — [6] PADOA, Atti R. Acad. dei Linc. Roma (5) **13.** I. 329. 1904. — [7] PADOA u. GALEATI, ibid. **13.** II. 107.

Digitized by Google

nach	NEWTON	ROSE	LICHTENBERG	WOOD
Wismut . . .	8	2	3	4 Gew.-Teile
Blei	5	1	5	2 " "
Zinn	3	1	2	1 " "
Cadmium . .	—	—	—	1 " "
Schmelzpunkt .	94,5°	93,75°	91,6°	60,5°

Eine Legierung von 8 Teilen Kalium und 5 Teilen Natrium ist oberhalb + 6° eine dem Quecksilber gleichende Flüssigkeit, während Kalium bei 62,1° und Natrium bei 97,6° schmilzt. Ebenfalls hierher gehört, daß Stahl, also Eisen, welches Kohlenstoff gelöst enthält, niedriger schmilzt als reines Eisen. Das RAOULT-VAN'T HOFFsche Gesetz hat TAMMANN[1] für Amalgame, also das Lösungsmittel Quecksilber, HEYCOCK und NEVILLE[2] für Lösungen in niedrig schmelzenden Metallen nachgewiesen, wenigstens insoweit verschiedene Metalle annähernd gleiche Molekularerniedrigung geben.

Die folgende Tabelle gibt den Vergleich zwischen den experimentell gefundenen Molekulardepressionen $\varDelta$ und den aus der Schmelzwärme und -temperatur berechneten Werten, und zwar scheinen die meisten Metalle sich einatomig ineinander aufzulösen. $n = \frac{0{,}02\,T^2}{\varDelta \cdot L}$ bedeutet die Anzahl der Atome in der gelösten Molekel.

Lösungen in Hg

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 390$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n
K	584—350	—
Na	415	1
Tl	370	1
Bi	370	1
Zn	390	1

Lösungen in Na

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 86{,}3$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n
Cd	85	1
Au	105	<1
Zn	81	1
K	83	1
Li	29	3
Hg	104	<1
Th	95	1

Lösungen in Sn

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 364$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n
Ni	347	> 1
Ag	346	> 1
Au	343	> 1
Cu	343	> 1
Tl	337	> 1
Na	335	> 1
Pd	328	> 1
Mg	326	> 1
Pb	326	> 1
Zn	311	> 1
Cd	287	> 1
Hg	282	> 1
Bi	283	> 1
Ca	283	> 1
Zn	219	2—1
Al	148	> 2

Lösungen in Cd

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 514$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n
Sb	472	>1
As	511	1
Pb	500	1
Au	179	3
Cu	404	>1
Na	505	1
Pd	253	2
Pt	510	1
Hg	274	2
Tl	513	1
Bi	506	1
Sn	502	1
Zn	311	2—1

[1] G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. 3. 441. 1889. — [2] HEYCOCK und NEVILLE, Journ. Chem. Soc. 1889. p. 666; 1890. p. 376; 1892. p. 904; Phil. Trans. 189. A. 25. 1897.

Digitized by Google

Ist die gefundene Molekulardepression $\varDelta$ kleiner als die berechnete, so sind die gelösten Stoffe zum Teil in Form mehratomiger Molekeln im Schmelzflusse gelöst; oder es scheidet sich bei der Erstarrung nicht das reine Lösungsmittel aus, sondern eine feste Lösung derselben mit dem gelösten Metall. Die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist in den oben tabellierten Lösungsmitteln meist geringfügig; beträchtlicher ist sie z. B. in Ag, Cu und Pb, in denen die $\varDelta$-Werte wesentlich größer sind als in obigen Metallen.

Lösungsmittel Ag

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 1443$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n
Al	740	2
Sb	922	2—1
Pb	1050	2—1
Cu	585	3—2
Tl	956	2—1
Bi	1172	2—1
Sn	725	2
Zn	700	2

Lösungsmittel Cu

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 880$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n
Al	72	12 (!)
Pb	700	>1
Au	352	3—2
Ag	509	2—1
Bi	712	2—1
Sn	735	2—1
Zn [1]	298	3

Lösungsmittel Pb

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L} = 1340$$

gel. Metalle	$\varDelta$	n	gel. Metalle	$\varDelta$	n
Sb	821	2—1	Pd	1330	1
As	1222	1	Pt	1318	1
Cd	835	2—1	Hg	684	2
Au	1289	1	Ag	1221	>1
Cu	1265	1	Bi	620	2
Mg	947	2—1	Sn	394	4—3
Na	244	6—5	Zn	1018	2—1

Im allgemeinen ergibt die Theorie also für das Erstarren von Gemischen, daß der Erstarrungspunkt jedes Körpers durch Auflösen irgend eines anderen erniedrigt wird. Als Lösungsmittel gilt derjenige Bestandteil des Gemisches, der sich zuerst in fester Form abscheidet.

Denkt man sich nun verschiedene Gemische zweier Körper von variierender Zusammensetzung, so ist zunächst klar, daß einem dieser Gemische ein niedrigster Gefrierpunkt zukommt, welcher jedenfalls auch tiefer liegen muß, als derjenige der niedriger erstarrenden Komponente; denn auch dieser wird ja durch Zusatz der anderen und zwar in erster Annäherung proportional ihrer Menge (BLAGDEN) noch herabgedrückt.

Man kann sich diesem Punkte von zwei Seiten nähern; einerseits indem man dem Körper A sukzessive wachsende Mengen des Körpers B zusetzt: die so erreichbare niedrigste Temperatur ist die Gefriertemperatur der gesättigten Lösung von B in A, d. h. diejenige, bei der sowohl der gelöste Körper B in fester Form, wie die feste Phase des Lösungsmittels A mit der Lösung im Gleichgewicht stehen. Dieser Punkt ist aber andererseits identisch mit dem von B aus durch Zusatz von A erreichbaren, da er durch dieselbe Gleichgewichtsbedingung charakterisiert ist.

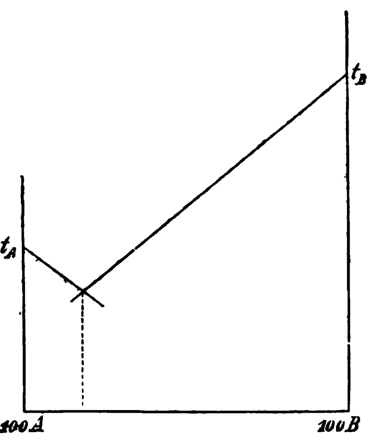
[1] O. SACKUR, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **23.** 261. 1905.

Digitized by Google

Man kann diese Temperatur ermitteln (in erster Annäherung, da das VAN'T HOFFsche Gesetz nur für verdünnte Lösungen streng gilt), durch Anwendung der Formel (p. 791)

$$\Delta = \frac{n}{N} \frac{2T^2}{\lambda} \quad ,$$

indem man ein Koordinatensystem benutzt, dessen Ordinaten Temperaturen, die Abszissen Molekularprozente darstellen. Die gesuchte Minimalgefriertemperatur dieses ausgezeichneten Gemisches von A und B findet sich dann annähernd als die Ordinate des Durchschnittspunktes der beiden Geraden, die von den Ordinaten der absoluten Schmelzpunkte t_A und t_B der reinen Körper aus unter Neigungswinkeln (gegen die Abszisse) ausgehen, deren bez. Tangenten $0{,}02\, t_A^2/\lambda_A$ und $0{,}02\, t_B^2/\lambda_B$ sind. Die Abszisse des Schnittpunktes ergibt die Zusammensetzung dieses Gemisches, das bei ungleichen Schmelzpunkten der Komponenten im allgemeinen reicher an der niedriger schmelzenden sein wird, etwa gleiche Werte der Molekularerniedrigung vorausgesetzt. Solche Gemische heißen nach GUTHRIE[1], der sie eingehend untersuchte, „eutektische“. Er stellte sie so her, daß er ein Gemisch beliebiger Zusammensetzung erstarren ließ und den festen Anteil so lange beseitigte, bis der flüssige Rest bei konstanter Temperatur erstarrte. Die eutektische Flüssigkeit erstarrt in Wirklichkeit zu einem „Konglomerat“, d. h. einem mechanischen Gemenge der beiden festen Phasen. Doch ist wegen der Gleichheit der Zusammensetzung in jedem Punkte und wegen der Gleichzeitigkeit der Kristallisation die Durchmischung eine so innige, daß das Eutektikum auch bei einiger Vergrößerung als einheitliche Masse erscheint. Erst bei starker Vergrößerung kann man die meist regelmäßige Anordnung der einzelnen Kristalle erkennen. Daher wird in der Metallographie, d. h. in der mikroskopischen Untersuchung der Metallegierungen das Eutektikum als ein Strukturelement betrachtet. Einen Spezialfall solcher eutektischer Gemische bilden die schon früher von demselben Forscher behandelten[2] „Kryohydrate“, d. h. die wäßrigen Salzlösungen derjenigen Konzentration, die bei konstanter Temperatur als Ganzes gefrieren, also bei dieser Gefriertemperatur an Salz gesättigt sind, so daß sie bei Wärmeentziehung Eis und gleichzeitig Salz ausscheiden müssen. Da diese Gefriertemperaturen die niedrigsten sind, die man mit Eis und dem betreffenden Salz erzielen kann, so haben sie als Kältemischungen besonderes Interesse.



Figur 138.

Schon GULDBERG[3] hatte lange vor GUTHRIE und sogar vor Entdeckung der Phasenregel durch GIBBS die Natur des eutektischen Punktes sachgemäß erkannt und das Kryohydrat als „charakteristische Verbindung“ bezeichnet. Es ergibt sich als Schnittpunkt einer Sättigungs- und einer Schmelzkurve des Lösungsmittels. Er erkannte ferner, daß Zusammensetzung und Temperatur des Kryohydrats vom Drucke abhängig ist, wie ROLOFF[4] später an Gemischen von Naphthalin und Diphenylamin bestätigt hat, und berechnete diese Größen durch Extrapolation der Löslichkeitskurven von MULDER und der Gefrierpunktskurven von

---

[1] F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **17**. 462. 1884. — [2] F. GUTHRIE, ibid. (4) **49**. 1. 1875; (5) **1**. 49; **2**. 211. 1876. — [3] C. M. GULDBERG, Beitrag zur Theorie der unbestimmten chemischen Verbindungen. Christiania 1870; OSTWALDs Klassiker **139**. 27. — [4] M. ROLOFF, Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 325. 1895.

Digitized by Google

Rüdorff. Seine Rechnungen stimmen mit den später experimentell bestimmten Werten auffallend gut überein und sind in der unten folgenden Tabelle mit aufgeführt.

Die Theorie der Kältemischungen ergibt sich aus folgenden Betrachtungen: Bringt man festes Salz und schmelzendes Eis bei 0° in Berührung, so bildet sich zunächst mit dem Schmelzwasser eine an Salz gesättigte Salzlösung; mit dieser ist nun das Eis nicht mehr im Gleichgewicht, da ja ihr Gefrierpunkt tiefer als der des Wassers liegt. Es wird sich also das Eis in der Salzlösung auflösen (verflüssigen, schmelzen). Da nun hierzu pro Gramm Eis 80 cal, also eine sehr große Wärmemenge verbraucht wird, so wird die Temperatur so lange sinken, bis eben kein Eis mehr sich auflöst. Ist dafür gesorgt, daß während des Eisschmelzens so viel festes Salz zugegen ist, daß das Schmelzwasser stets an Salz gesättigt wird, so gelangt man offenbar schließlich zu dem Punkte, wo die flüssige Phase sowohl mit Salz wie mit Eis im Gleichgewicht steht, und somit zu der „kryohydratischen Temperatur".

Für die praktische Einstellung dieser Temperatur ist es wesentlich, die festen Komponenten Eis und Salz in möglichst feiner Verteilung zusammenzubringen und für dauernden Kontakt durch Rührung zu sorgen.

Man kann natürlich auch analog wie zu den eutektischen Gemischen nach Guthrie zu den Kryohydraten gelangen, indem man aus einer Salzlösung beliebiger Konzentration so lange Eis ausfriert, bis die sich so an Salz konzentrierende Lösung schließlich an diesem gesättigt ist, so daß bei weiterer Wärmeentziehung sowohl Eis wie Salz ausgeschieden werden.

Die Zusammensetzung und kryohydratische Temperatur einiger Körper ist:

	Prozent Salz		Kryohydratische Temperatur	
	Guthrie	Guldberg	gefunden Guthrie 1884	berechnet Guldberg 1870
Calciumoxyd	0,14	—	− 0,15°	—
Kaliumchlorat	2,9	—	− 0,5	—
Oxalsäuredihydrat	5,2	—	− 0,5	—
Kaliumbichromat	5,3	4,1	− 0,7	− 0,8°
Natriumsulfat	4,6	4,2	− 0,7	− 1,2
Natriumsulfat nach de Coppet	3,8	—	− 1,2	− 1,2
Baryumnitrat	5,2	—	− 0,8	—
Kaliumsulfat	8,5	—	− 1,2	—
Ferrocyankalium	13,0	—	− 1,7	—
Kupfersulfat	16,9	13,0	− 2	− 2
Natriumkarbonat 10 H_2O	20,1	16,0	− 2	− 2
Eisenvitriol	14,5	—	− 2	—
Bleinitrat	26,2	—	− 2,5	—
Kaliumnitrat	11,2	—	− 2,7	—
Ferricyankalium	—	—	− 3,9	—
Strontiumnitrat	26,0	—	− 6	—
Magnesiumsulfat	21,9	—	− 6	—
Zinksulfat	30,8	—	− 7	—
Baryumchlorid	21,8	22,6	− 7,5	− 7,0
Rohrzucker	51,4	—	− 8,5	—
Kaliumchlorid	—	19,8	− 11,4	− 11,1
Kaliumbromid	—	31,3	− 13	− 13,5
Salmiak	19,6	19,0	− 15	− 15,7
Ammoniumsulfat	—	—	− 17	—
Strontiumchlorid	—	—	− 17	—
Natriumnitrat	—	35,2	− 17,5	− 20
Natriumacetat	23,3	—	− 18	—
Natriumchlorid	26,6	24,6	− 23	− 21,6
Kaliumjodid	—	52,3	− 23	− 23,5
Kaliumacetat	—	—	ca. − 25	—
Natriumjodid	—	47,9	− 30	− 25
Calciumchlorid	—	—	ca. − 40	—

Digitized by Google

Außer diesen historisch wichtigen Werten sind neuerdings genauer bestimmte in der folgenden Tabelle[1] enthalten:

Bodenkörper Eis und:		Kryohydr. Temperatur	g anhydr. Salz in 100 g H_2O
Silbernitrat	$AgNO_3$ (rhombisch)	− 7,3°	89,0
Ammoniumalaun	$(NH_4)_2Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	− 0,2	—
Borsäureanhydrid	$B_2O_3 \cdot 3\,H_2O$	− 0,7	—
Baryumchlorid	$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	− 7,8	29
Baryumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	− 0,7	4,5
Baryumoxyd	$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	− 0,5	1,5
Brom	$Br_2 \cdot 10\,H_2O$	− 0,3	2,22
Calciumchlorid	$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	− 55	42,5
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ (?)	− 16	—
Cadmiumjodid	CdJ_2	− 7,5	77
Cadmiumnitrat	$Cd(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 16	56
Chlor	$Cl_2 \cdot 8\,H_2O$	− 0,24	0,492
Cobaltonitrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 29	63
Cuprinitrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 24	56
Ferrichlorid	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	− 55	49,5
Ferronitrat	$Fe(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 28	55
Ferrosulfat	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	− 1,824	14,98
Chlorwasserstoff	$HCl \cdot 3\,H_2O$	− 86	33
Überchlorsäure	$HClO_4 \cdot 6\,H_2O$	− 64	72,4
Jodwasserstoff	$HJ \cdot 4\,H_2O$	− 80	92
Salpetersäure	$HNO_3 \cdot 3\,H_2O$	− 43	32,7
Tellursäure	$H_2TeO_4 \cdot 6\,H_2O$	− 1,5	15
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	− 0,2	3,4
Lithiumhydroxyd	$LiOH \cdot H_2O$	− 18	12,6
Magnesiumchlorid	$MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$	− 33,6	26
Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 29	53
Magnesiumsulfat	$MgSO_4 \cdot 12\,H_2O$	− 3,9	23,5
Mangannitrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	− 36	68
Mangansulfat	$MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	− 10,5	47,5
Natriumchlorid	$NaCl \cdot 2\,H_2O$	− 21,2	28,9
Natriumchromat	$Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$	− 4,9	—
Natriumjodid	$NaJ \cdot 5\,H_2O$	− 31,5	—
Natriumhydroxyd	$NaOH \cdot 7\,H_2O$	− 28	23,5
Nickelnitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 27	63
Nickelsulfat	$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	− 4,15	26
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	− 2,7	35,2
Schwefeldioxyd	$SO_2 \cdot 7\,H_2O$	− 2,6	8,6
Schwefeltrioxyd	$SO_3 \cdot 5\,H_2O$	− 75	31
Strontiumchlorid	$SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$	− 18,7	35,5
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	− 5,75	32,4
Zinkchlorat	$Zn(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	− 18	125,3
Zinkchlorid	$ZnCl_4 \cdot 4\,H_2O$	− 62	104
Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	− 29	65
Zinksulfat	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	− 6,55	37,3

Eine Reihe eutektischer Salzgemische und ihre Schmelzpunkte sind nach GUTHRIE:

Kaliumnitrat	96,24 %	+	Kaliumchromat	3,76 %	295°
„	74,64	+	Calciumnitrat	25,36	251
„	74,19	+	Strontiumnitrat	25,81	258
„	70,47	+	Baryumnitrat	29,53	278
„	53,14	+	Bleinitrat	46,86	207
„	97,64	+	Kaliumsulfat	2,36	300
„	67,10	+	Natriumnitrat	32,90	215
Natriumnitrat	57,16	+	Bleinitrat	42,84	268
Baryumchlorid	87,9	+	Baryumfluorid	12,1	865[2]

[1] Literatur siehe MEYERHOFFER, LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl. Tab. 176. — [2] RUFF und PLATO, Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 2357. 1903.

Digitized by Google

Baryumbromid	94,4	+	Baryumfluorid	5,6	805°
Baryumjodid	95,2	+	"	3,8	670
Calciumchlorid	83,3	+	Calciumfluorid	16,7	660
Calciumbromid	91,75	+	"	8,25	655
Calciumjodid	94,3	+	"	5,7	620
Benzoesäure	5,1	+	Benzol	94,9	4,2[1]
Essigsäure	36,1	+	Benzol	63,9	−8,8
Naphthalin	30,1	+	Diphenylamin	60,9	32,45
u. s. f.					

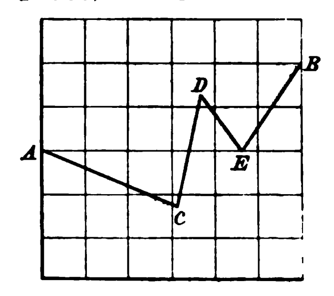
Besonders niedrig schmelzende Eutektika liefern nach RETGERS[2]

$AgNO_3 + KNO_3$	125°	$AgNO_3 + TlNO_3$	76°
$AgNO_3 + NH_4NO_3$	97	$AgNO_3 + AgJ$	65

Bei diesen ist allerdings eine Doppelsalzbildung vorhanden.

Das vollständige Schmelzdiagramm eines Stoffpaares kann verschiedene Formen annehmen, je nachdem die beiden Komponenten miteinander Verbindungen zu bilden imstande sind, oder nicht. In erster Linie sind hier die binären Metallegierungen zu erwähnen, die im letzten Jahrzehnt Gegenstand sehr eingehender Untersuchungen gewesen sind. Theoretisch läßt sich über die Form der Schmelzkurven von Legierungen voraussagen:

1. Die beiden Metalle bilden keine Verbindung miteinander. Dann besitzen ihre Legierungen ungefähr eine Schmelzpunktskurve von der Form der Figur 138 (p. 799). Beispiel: Blei und Zinn, Cadmium und Zink, Kupfer und Silber.



Figur 139.

2. Die beiden Metalle bilden miteinander eine oder mehrere chemische Verbindungen. Dann stellt der Schmelzpunkt D der Verbindung $A_m B_n$ ein Maximum der Schmelzpunktskurve dar, da er nämlich sowohl durch den Zusatz von A wie von B erniedrigt werden muß. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß zu beiden Seiten dieses Schmelzpunktes die Verbindung $A_m B_n$ als Lösungsmittel fungiert und bei Beginn der Erstarrung zuerst auskristallisiert. Die schematische Form eines solchen Schmelzpunktsdiagramms ist in nebenstehender Figur 139 angegeben. A und B sind die Schmelzpunkte der Komponente A und B, D der der Verbindung $A_m B_n$, C und E die der eutektischen Gemische von $A_m B_n$ mit A bezw. mit B.

Nach LE CHATELIER[3] muß der Punkt D der Schnittpunkt der Äste CD und ED sein, nach ROOZEBOOM[4] dagegen ein Maximum, in welchem der Differentialquotient der Kurve nicht unbestimmt, sondern Null wird. Experimentell ist die Entscheidung nicht immer leicht herbeizuführen, da man ja stets nur einzelne Punkte der Kurven erhält. Wie KÜSTER und KREMANN[5] gezeigt haben, wird D dann kein Schnittpunkt, sondern ein abgeflachtes Maximum sein, wenn sich die Verbindung im homogenen Dissoziationsgleichgewicht mit ihren Komponenten befindet. Denn dann wird durch den Zusatz einer Komponente die Dissoziation zurückgedrängt und der Schmelzpunkt der Verbindung um weniger erniedrigt, als sich aus dem Prozentgehalt des Zusatzes nach der VAN'T HOFFschen Gleichung berechnen läßt. Das Maximum wird um so flacher sein, je stärker der Dissoziationsgrad der Verbindung an ihrem Schmelzpunkt ist. Solche Dissoziationen in Schmelzen sind von KREMANN an der Verbindung von Phenol mit Anilin und anderen organischen Stoffpaaren nachgewiesen worden. Auch bei Metallegierungen,

[1] ROLOFF, Ztschr. phys. Chem. **17**. 325. 1895. — [2] RETGERS, Ztschr. f. phys. Chem. **5**. 451. 1890. — [3] H. LE CHATELIER, C. R. **108**. 565. 801. 1889. — [4] B. ROOZEBOOM, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. 31. 1889. — [5] F. W. KÜSTER u. R. KREMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**. 34. 1904; Wien. Monatshefte 1904. p. 1215.

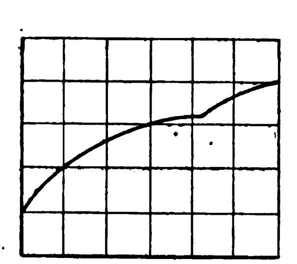
Digitized by Google

die als Verbindungen chemisch-ähnlicher Elemente durch relativ geringe Affinitäten zusammengehalten werden, sind solche Dissoziationen anzunehmen.

Als Beispiele für Metallegierungen, deren Schmelzkurven ein oder mehrere Maxima besitzen, sind z. B. die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Gold und Silber zu nennen.

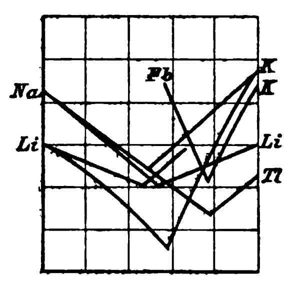
3. Die Schmelzpunktskurve besitzt weder ein Maximum noch ein Minimum, sondern verläuft zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten. Dann liegt der Schmelzpunkt des Eutektikums unendlich nahe an dem des niedriger schmelzenden Metalls, und längs der ganzen Schmelzpunktskurve scheidet sich beim Beginn der Erstarrung ein Bodenkörper aus, der an dem höher schmelzenden Metall reicher ist als die zurückbleibende Schmelze. Die Schmelzpunktskurve kann stetig verlaufen, oder sie kann ein oder mehrere Knickpunkte enthalten. Die Anzahl derselben, vermehrt um eins, gibt an, wieviel verschiedene Bodenkörper sich beim Beginn der Erstarrung in dem ganzen Bereich ausscheiden. (Siehe unter „Löslichkeitskurve".) Die Form der Schmelzpunktskurve ist dann etwa die der Figur 140. Beispiele hierfür sind die Legierungen von Kupfer und Zink, Blei und Silber, Cadmium und Silber, Kupfer und Zinn, Kupfer und Nickel, Gold und Platin.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf die Temperatur, bei welcher die Erstarrung beginnt. Sie kann während der Dauer des Festwerdens nur dann



Figur 140.

Figur 141.



Figur 142.

konstant bleiben, wenn der kristallisierende Stoff dieselbe Zusammensetzung hat wie die zurückbleibende Schmelze; dies ist nur bei einheitlichen Verbindungen und bei den eutektischen Gemischen der Fall; in allen anderen Fällen muß die Temperatur während des Erstarrens sinken, da ja die Schmelze konzentrierter wird.

Kristallisiert das Lösungsmittel, bezw. eine Komponente, rein aus, so muß die Schmelze nach einiger Zeit die Zusammensetzung der eutektischen Mischung besitzen und wird an deren Schmelzpunkt vollständig erstarren. Dann liegen die Endpunkte der Erstarrung aller Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten auf einer geraden Linie DE (Figur 141). Scheiden sich aber bei Beginn der Erstarrung nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkristalle aus, so wird die Legierung unter Umständen schon eher fest werden können, ehe die Zusammensetzung und Schmelztemperatur des Eutektikums erreicht ist. Dann könnten die Endpunkte der Erstarrung im einfachsten Falle 1 auf dem Linienzuge $AFGB$ liegen.

Man kann daher auch aus den Endpunkten der Erstarrung Rückschlüsse auf die Konstitution von Legierungen und das Auftreten und die Zusammensetzung von Mischkristallen in ihnen ziehen. Wie das im einzelnen bei den verwickelteren Typen 2 und 3 zu geschehen hat, ist in den einschlägigen Werken von ROOZEBOOM[1] und TAMMANN[2] einzusehen. Es ist jedoch zu beachten, daß

[1] B. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre **2.** Braunschweig 1904. — [2] G. TAMMANN u. Mitarbeiter, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**ff.

Digitized by Google

die Erstarrung unter Abscheidung von Mischkristallen nicht immer reversibel vor sich geht, und die entstehenden Kristalle nicht immer im Verteilungsgleichgewicht mit den zurückbleibenden Schmelzen stehen (z. B. bei den Cu-Zn-Legierungen).

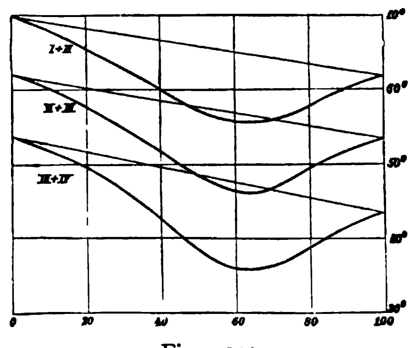
Dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie für die Metallegierungen, gelten für die Schmelzdiagramme von je zwei Salzen. Haben diese ein gemeinsames Anion oder Kation, so kann keine Umsetzung zwischen ihnen eintreten, sondern höchstens eine Doppelsalzbildung. Das letztere ist nicht der Fall für Gemische der Nitrate von K, Na, Li, Tl und Pb. Ihre Schmelzkurven haben daher durchweg die Form der Figur 142 (nach Versuchen von CARVETH[1], VAN EYK[2] und GUTHRIE).

Die drei Schmelzkurven für $NaNO_3$ fallen in ihrem Anfang völlig zusammen und zeigen eine Depression von etwa 2° für ein Mol des gelösten Salzes auf 100 Mol $NaNO_3$ als Lösungsmittel. Aus der von PERSON bestimmten Schmelzwärme berechnet sich diese Molekulardepression jedoch nur zu 1,22°. Da jedoch nach HISSINK[3] $NaNO_3$ sich aus Mischungen mit z. B. KNO_3 nicht rein ausscheidet, sondern als Mischkristall mit diesen, so berechnet VAN LAAR[4] den experimentell gefundenen Wert durch Annahme vollständiger Dissoziation des KNO_3 in der Lösung in $NaNO_3$.

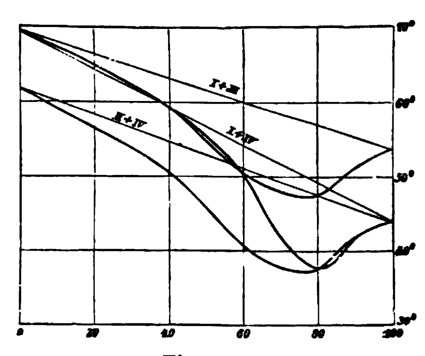
Die Schmelzkurven höher schmelzender Salzgemische sind von LE CHATELIER[5] und besonders von RUFF[6] untersucht worden, und zwar bearbeitete letzterer vornehmlich Gemische von Halogensalzen der Alkalien und Erdalkalien. Stets ergaben sich wieder die einfachen Formen der Figur 138, die häufig aus sehr genauen geraden Linien zusammengesetzt waren. Inwieweit die Richtung der Schmelzkurven mit der theoretischen Depression übereinstimmt, kann infolge der Unkenntnis der Schmelzwärmen nicht übersehen werden.

Auch über die Schmelzpunkte von Gemischen von Silikaten, Boraten und anderen Gesteinen sind in den letzten Jahren ausführliche Untersuchungen angestellt worden, um die Bedeutung der Lösungsgesetze für geologische Fragen zu prüfen. Es sei auf die zusammenfassenden Darstellungen von VOGT[7] und DOELTER[8] verwiesen.

Über andere Stoffe liegt schon eine alte Arbeit von HEINTZ[9], nämlich über Gemische zweier Fettsäuren vor.



Figur 143.



Figur 144.

In den beiden obenstehenden Kurvendiagrammen (Figuren 143 und 144) bedeutet I Stearinsäure, II Palmitinsäure, III Myristinsäure, IV Laurostearinsäure. Die Abszissenwerte sind die Prozente der zweitgenannten Säure im Gemisch, die

[1] CARVETH, Journ. of physic. Chemistry 2. 209. 1898. — [2] B. ROOZEBOOM, l. c. p. 233. — [3] HISSINK, Ztschr. f. phys. Chem. 32. 537. 1900. — [4] VAN LAAR, Lehrb. f. math. Chem. p. 185. — [5] H. LE CHATELIER, C. R. 118. 350. 710. 1894. — [6] O. RUFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 36. 2357. 1903. — [7] VOGT, Silikatschmelzen. Christiania 1903. — [8] C. DOELTER, Physikalisch-chemische Mineralogie. Leipzig 1905. — [9] HEINTZ, POGG. Ann. 92. 588. 1854.

Digitized by Google

Ordinaten sind die Schmelztemperaturen. Die gerade Linie, welche die Schmelzpunkte der beiden Komponenten verbindet, würde den nach der Mischungsregel berechneten Gang der Schmelzpunkte wiedergeben, welcher sonach, wie die Theorie verlangt, nicht realisiert ist.

Spätere Untersuchungen, besonders von MIOLATI[1], PICKERING[2], SCHROEDER[3], DAHMS[4], ROLOFF[5], CROMPTON[6], SPEYERS[7] und anderen haben ähnliche Schmelzdiagramme wie bei den Salzgemischen festgestellt. HOLLEMAN[8] benutzte die Schmelzpunktskurven, um ziemlich quantitativ die Menge der Isomeren festzustellen, die bei der Nitrierung von aromatischen Halogenverbindungen entstehen.

Sogenannte doppelte Erstarrungspunkte an nichtmetallischen Gemischen, die dem Beginn und dem Ende der Erstarrung entsprechen, sind von PALAZZO und BATTELLI[9] beobachtet worden.

Ein Beispiel einer eutektischen Legierung von mehr als zwei Komponenten bildet das bei 60° schmelzende WOODsche Metall (s. p. 797). Eine Reihe eutektischer Mischungen (Kryohydrate) von mehreren Salzen und Eis sind von GUTHRIE und MAZZOTTO[10] dargestellt worden. ROLOFF[5] untersuchte den Einfluß der Zusätze von Wasser, Vaselin und Naphthalin auf das Eutektikum von Essigsäure und Benzol.

Entsprechend mannigfaltigere, aber analog erklärbare Erscheinungen zeigen ternäre Gemische, die nach RUDBERG zwei bewegliche und einen stationären Erstarrungspunkt haben. Auch können Wärmetönungen infolge der Umwandlung einer festen Modifikation eines Metalls in eine allotrope während des Erstarrens in Gemischen weitere Komplikationen bedingen.

Außer den RUDBERGschen sind namentlich noch die Untersuchungen von E. WIEDEMANN[11] an den ROSEschen, LIPOWITZschen und anderen Wismut-Bleilegierungen hierher gehörig. Die Anwendung der Lösungsgesetze zur Auffassung dieser Phänomene rührt von OSTWALD[12] und von TAMMANN[13] her.

Die technische Methode des PATTINSONschen Bleientsilberungsprozesses läßt sich, wie GUTHRIE bemerkt, einfach nach den oben entwickelten Gesichtspunkten erklären. Beim Erstarren eines sehr bleireichen Gemisches von Blei und Silber muß sich nämlich so lange das als Lösungsmittel fungierende Blei rein abscheiden, bis die nachbleibende Flüssigkeit so arm an Blei geworden ist, daß sie in ihrer Zusammensetzung der eutektischen Legierung entspricht.

Es kommt nicht selten vor, daß aus einem physikalischen Gemisch (Lösung) bei Abkühlung nicht, wie in den bisher betrachteten Fällen, die als Lösungsmittel zu betrachtende Komponente allein in reinem Zustande erstarrt. Die sich ausscheidende feste Phase stellt dann ihrerseits ebenfalls ein physikalisches Gemisch, eine sogen. „feste Lösung“ vor, welche mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht.

Die Gleichgewichtstemperatur wird natürlich in solchen Fällen von der Konzentration des gelösten Stoffes einerseits in der flüssigen, andererseits in der festen Lösung abhängen.

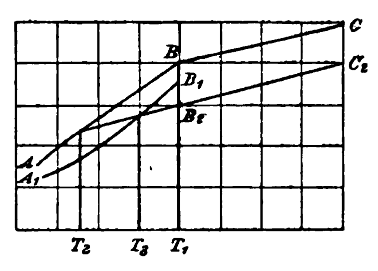
Über die hier obwaltenden Verhältnisse kann man sich an der Hand der Dampfdruckkurven der festen und flüssigen Phasen Rechenschaft ablegen.[14] Es

---

[1] MIOLATI, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** 649. 1892. — [2] PICKERING, Journ. Chem. Soc. **63.** 998. 1893. — [3] SCHROEDER, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 449. 1893. — [4] A. DAHMS, WIED. Ann. **54.** 486. 1895; **60.** 119. 1897. — [5] ROLOFF, Ztschr. f. phys. Chem. **17.** 325. 1895. — [6] CROMPTON, Journ. Chem. Soc. **67.** 327. 1895. — [7] SPEYERS, Am. Journ. Science **14.** 293. 1902. — [8] A. F. HOLLEMAN, Rec. trav. Chim. Pays-Bas. **19.** 188. 364; **20.** 206. 352; **22.** 263. 1903. — [9] A. BATTELLI, Atti Acc. Torino **19.** 1884. — [10] MAZZOTTO, Rend. d. R. Ist. Lomb. (2) **23.** 1890; Beibl. **15.** 323. 1891. — [11] E. WIEDEMANN, WIED. Ann. **3.** 237. 1878; **20.** 228. 1883. — [12] W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 1. Aufl. **1.** 750. 1885. — [13] G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **3.** 442. — [14] J. H. VAN'T HOFF, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 322; Vorlesungen **2.** 62. 1899.

Digitized by Google

seien in Figur 145 AB und BC die Tensionen des festen und des geschmolzenen Lösungsmittels, also B der Schnittpunkt, d. h. der Schmelzpunkt T_1 des reinen Lösungsmittels. Falls nun die Lösung durch Aufnahme eines gelösten, nicht flüchtigen Stoffes eine geringere Tension $B_2 C_2$ aufweist, so ist die dadurch bedingte Schmelzpunktserniedrigung $T_1 - T_2$; nimmt aber auch die feste Phase den gelösten Stoff in sich auf und erhält dadurch ebenfalls einen geringeren Dampfdruck, nämlich $A_1 B_1$, so ist die Depression geringer, nämlich nur $T_1 - T_3$. Dies gilt jedoch unter der Annahme, daß der Gleichgewichtspunkt lediglich durch die Dampfdrucke des Lösungsmittels gegeben ist und der gelöste Stoff praktisch nicht flüchtig ist. Dann verhält sich, wie die Figur zeigt



Figur 145.

$$\frac{T_1 - T_3}{T_1 - T_2} = \frac{BB_1}{BB_2} .$$

Gehorchen die Dampfdruckerniedrigungen $B_2 B$ und $B_1 B$ in der Lösung wie in festen Stoffen denselben einfachen VAN'T HOFFschen Gesetzen, so kann man sie den betreffenden Konzentrationen proportional setzen. Diese Gleichung, und damit die Gültigkeit der Gasgesetze für feste Lösungen, wurde z. B. für Lösungen von Jod und Thiophen in Benzol von BIJLERT[1] und von Lösungen von Jodoform in Bromoform von BRUNI[2] bestätigt. In den untersuchten Fällen hatte sich ein Verteilungsgleichgewicht des gelösten Stoffes zwischen der festen und der flüssigen Phase eingestellt.

Anders liegen die Verhältnisse bei den isomorphen Mischungen. KÜSTER[3] hat nämlich gefunden, daß sich ihr Schmelzpunkt nach der einfachen Mischungsregel

$$T = a T_1 + (1 - a) T_2$$

berechnen läßt, wenn T_1 und T_2 die Schmelzpunkte der reinen Komponenten und a bezw. $1 - a$ ihre molekularen Konzentrationen in der Mischung bedeuten. Dieser einfache Fall wird bei der isomorphen Mischung von Hexachlor- und Pentachlorbromketopentan beobachtet, wie die folgende Tabelle zeigt:

C_5Cl_6O (a)	C_5Cl_5BrO $(1-a)$	T	
		beobachtet	berechnet
1	0	87,5	—
0,9135	0,0865	88,3	88,38
0,8253	0,1747	89,11	89,28
0,7005	0,2995	90,3	90,55
0,5774	0,4226	91,61	91,81
0,2867	0,7133	94,59	94,78
0,0955	0,9045	96,67	96,74
0,02	0,98	97,49	97,5
0	1	97,71	—

Ähnliche Übereinstimmung zeigt sich bei anderen verwandten Körperpaaren mit geringer Schmelzpunktsdifferenz. Für sie ist offenbar die oben entwickelte Gesetzmäßigkeit nicht anwendbar, weil die notwendige Voraussetzung, daß nur eine der Komponenten einen Dampfdruck besitzt, nicht zutrifft. Weitere Untersuchungen von KÜSTER und seinen Schülern[4] zeigten zwar Abweichungen von dem empirischen Gesetz der geraden Linie, aber ein kontinuierliches Ansteigen der

[1] BIJLERT, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 343. 1891. — [2] BRUNI, Atti R. Acad. dei Lincei (5) **7**. 166. — [3] F. W. KÜSTER, Ztschr. f. phys. Chem. **5**. 601; **8**. 577. — [4] F. W. KÜSTER, Ztschr. f. phys. Chem. **50**. 65. 1905.

Digitized by Google

Schmelzpunktskurven. Theoretisch ist die Gültigkeit der Mischungsregel für Schmelzpunkte nicht notwendig.

Als Beispiel mögen die Erstarrungstemperaturen gemischter Schmelzen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol dienen.

Mol. % $C_6H_4Cl_2$	T beobachtet	T berechnet[1]	Diff.
100	52,69	—	—
96,52	52,65	53,86	1,21
94,04	52,83	54,69	1,86
84,25	54,29	57,99	3,70
75,91	56,52	60,80	4,28
64,71	60,70	64,57	3,87
53,21	65,72	68,45	2,73
38,58	71,90	73,37	1,47
24,50	77,62	78,12	0,50
11,88	82,24	82,37	0,13
5,99	84,30	84,35	0,05
0	86,37	—	—

Die Erstarrung findet nicht bei konstanter Temperatur statt, sondern diese sinkt, bis die Masse völlig fest geworden ist. Daraus geht hervor, daß die sich ausscheidenden Kristalle nicht dieselbe Zusammensetzung haben wie die zurückbleibende Schmelze, sondern an dem Stoffe mit höherem Schmelzpunkte reicher sind. Solange nicht die Dampfdrucke der festen und flüssigen Lösungen in ihrer gesetzmäßigen Abhängigkeit von der Konzentration bekannt sind, scheint eine theoretische Deutung solcher Kurven aussichtslos. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Legierungen, welche unter Bildung von Mischkristallen erstarren (s. p. 803). Es sei hier auf die eingehenden Untersuchungen von BRUNI[2] und seinen Mitarbeitern verwiesen.

Die bisher behandelten Übergänge des festen in den flüssigen Aggregatzustand sind sämtlich Folgen von Temperaturänderungen. Es können jedoch solche Übergänge auch bei konstanter Temperatur erfolgen, nämlich durch Vermittelung eines anderen Körpers, gewöhnlich einer Flüssigkeit. Solche Art der Verflüssigung fester Körper nennt man einen „Lösungsvorgang", die vermittelnde Flüssigkeit „das Lösungsmittel", das Produkt heißt „Lösung" und gehört seiner Natur nach zu den oben besprochenen physikalischen Gemischen.

Ob und inwieweit ein solcher Vorgang bei Berührung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit erfolgt, hängt von der Natur beider Stoffe, der Löslichkeit des festen Stoffes in der betreffenden Flüssigkeit ab.

Die Möglichkeit, daß zwei feste Körper sich ohne Temperaturerhöhung verflüssigen, ist natürlich vor allem an die Bedingung geknüpft, daß das physikalische Gemisch, welches das Resultat dieses Vorgangs werden würde, bei der betrachteten Temperatur flüssig ist, also einen tiefer liegenden Gefrierpunkt besitzt. Beispiele eines solchen scheinbar spontanen Übergangs eines mechanischen in ein physikalisches Gemenge sind in der Tat beobachtet worden und finden offenbar ihre Erklärung darin, daß ebenso wie gasförmige und flüssige, so auch feste Körper die Fähigkeit besitzen, ineinander zu diffundieren. Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß solche Vorgänge bei höherer Temperatur leichter als bei niederer erfolgen, entsprechend einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit. Ist durch genügend fortgeschrittene Diffusion das physikalische Gemisch, wenn auch nur stellenweise, entstanden, so nimmt es den der Temperatur entsprechenden Aggregatzustand

[1] Nach der Mischungsregel. — [2] Vgl. G. BRUNI, Chem. Centralblatt 1897 ff.; ferner den zusammenfassenden Vortrag BRUNIS auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom, 1906.

Digitized by Google

an. Innige Berührung der heterogenen Oberflächen ist zum Eintritt der Diffusion Vorbedingung.

So gelang es Hallock[1], aus den pulverisierten Komponenten der Woodschen Legierung (p. 797) durch schwachen Druck bei 100° die flüssige Legierung zu erhalten, obwohl alle Komponenten einzeln erst über 200° schmelzen. Ebenso konnte Spring[2] ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat in wenigen Stunden bei 100° verflüssigen, während der Schmelzpunkt der beiden getrennten Salze oberhalb 300° liegt. Auch das Schmelzen festen Eises und Salzes in Berührung miteinander bei Temperaturen unter 0° ist ein wichtiger derartiger Fall.

Der Lösungsvorgang steht in vollkommener Parallele mit der Schmelzung, auch insofern leicht schmelzende Körper im allgemeinen leicht und in vielen Flüssigkeiten löslich sind. Andererseits besteht ein natürlicher Zusammenhang zwischen Lösung und Verdampfung, da ja nach van't Hoff der gelöste Stoff in der Lösung sich wie ein Gas verhält. Dem Dampfdrucke eines sich verflüchtigenden Körpers entspricht hier genau ein „Lösungsdruck“, der ebenso wie jener für eine gewisse Temperatur konstant, für verschiedene Temperaturen mehr oder weniger veränderlich ist. Der Lösungsdruck ist das Bestreben des festen Körpers, in der flüssigen Phase eine maximale Konzentration zu erreichen, den Sättigungszustand, in welchem also der feste Stoff mit seiner Lösung im Gleichgewicht ist. Der osmotische Druck des gelösten Stoffes in dieser gesättigten Lösung ist also dem Lösungsdrucke gleich, aber entgegengesetzt gerichtet und hält ihm das Gleichgewicht.

Analog den übersättigten Dämpfen, wie den überkalteten (überschmolzenen) Flüssigkeiten, gibt es übersättigte Lösungen, deren Konzentration größer ist, als dem Gleichgewichtszustand entspricht. Dieser Zustand wird, wie die Überkaltung, durch Hinzubringen der festen Phase aufgehoben oder am Zustandekommen verhindert. Bemerkenswert ist jedoch, daß dies Aufheben einer Übersättigung durch die feste Phase hier in manchen Fällen mit großer Langsamkeit erfolgt, wie bei Weinstein[3], bei Eisenchlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$)[4] u. a., so daß die Erreichung des Gleichgewichts Tage beanspruchen kann.

Wasserhaltige Salze neigen im allgemeinen mehr zur Übersättigung, als wasserfrei kristallisierende. Salze, die leicht in großen Kristallen zu erhalten sind, verdanken diese Eigenschaft wesentlich der besonderen Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, indem sich in einer übersättigten Lösung solcher die feste Phase wesentlich nur da abscheiden wird, wo sich ihr durch einen Kristall Anlaß dazu bietet, während an den Stellen, an denen noch kein Kristall sich befindet, die Übersättigung bestehen bleibt und die Diffusion des Salzes nach den Orten bewirkt, an denen durch Anwesenheit von Kristallen keine Übersättigung mehr vorhanden ist.

Leicht bilden übersättigte Lösungen Glaubersalz, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, Alaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, Magnesiumsulfat, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, u. a., sehr schwer z. B. Kaliumnitrat, KNO_3, und Salmiak NH_4Cl.

Die Übersättigung kann außer durch feste Keime des gelösten Stoffes auch durch feste Keime von mit jenen isomorphen Stoffen aufgehoben werden. Im allgemeinen ist wirkliche Isomorphie notwendig, und eine bloße Formähnlichkeit genügt nicht, doch scheint in manchen Fällen auch eine Mischbarkeit im festen Zustand ohne völligen Isomorphismus hinreichend zu sein. Die Menge des festen Stoffes, welcher die auslösende Wirkung ausübt, ist sehr gering, aber nicht unbestimmbar klein. Die kleinsten Mengen, für die bisher Keimwirkungen nachgewiesen sind, liegen zwischen 10^{-9} und 10^{-12} g.[5]

---

[1] Hallock, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 378. 1888. — [2] W. Spring, ibid. **2.** 536. 1888. — [3] Die Monate und länger andauernde Weinsteinabscheidung des Weines ist wohl wesentlich darauf zurückzuführen. — [4] Roozeboom, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 479. 1892. — [5] Ostwald, ibid. **22.** 289. 1897.

Digitized by Google

Nach KÜSTER[1] geben Stoffe mit sehr komplizierter chemischer Formel und zusammengesetzter Kristallstruktur leichter übersättigte Lösungen als solche einfacherer Natur.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der chemischen Natur. Indifferente, also vor allem organische Stoffe, lösen sich gewöhnlich in einem Lösungsmittel um so leichter und reichlicher, je näher es ihnen in chemischer Hinsicht steht. Speziell für die Löslichkeit in Wasser scheint einerseits das Vorhandensein von OH-Gruppen, andererseits die Anzahl Kohlenstoffatome in der Molekel bestimmend zu sein. Mit ersterer nimmt sie zu, mit letzterer ab: C_6H_6, Benzol, ist kaum, $C_6H_5(OH)$, Phenol etwas, $C_6H_4(OH)_2$, Hydrochinon gut, und $C_6H_3(OH)_3$, Pyrogallussäure sehr reichlich löslich, andererseits ist Methyl- und Äthylalkohol, auch noch Propylalkohol in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; nicht mehr Butylalkohol, doch noch löslich; kaum löslich Amylalkohol; praktisch unlöslich Hexylalkohol u. s. w.

Für Elektrolyte scheint nach ABEGG[2] eine Regel zu bestehen in dem Sinne, daß die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit abnehmender Elektroaffinität sowohl des positiven wie des negativen Bestandteiles zunimmt. So sind die Alkalichloride mit abnehmendem Atomgewicht zunehmend löslich in Alkoholen und Äther; ebenso sind die Chloride der Metalle Sn, As, Sb, Fe im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der stark elektroaffinen Alkali- und Erdalkalimetalle selbst in schwachdissoziierenden Lösungsmitteln wie Benzaldehyd, Äthylacetat und Nitrobenzol löslich. Andererseits nimmt die Löslichkeit in dem gut dissoziierenden Lösungsmittel Wasser mit der Elektroaffinität der Komponenten eines Salzes zu; doch tritt bei manchen Kombinationen sehr starker Ionen mit Steigen der Elektroaffinität wieder abnehmende Löslichkeit ein ($KClO_4$, $BaSO_4$, Cs_2PtCl_6 und andere), woraus hervorgeht, daß die Löslichkeit nicht allein von der Haftintensität der Einzelionen abhängt.

Die Löslichkeit anorganischer und organischer Elektrolyte in nichtwäßrigen anorganischen Lösungsmitteln wie flüssigem Schwefeldioxyd, Ammoniak, Cyanwasserstoff und flüssigen Halogenwasserstoffen ist neuerdings von WALDEN[3], FRANKLIN und KRAUS[4], CENTNERSZWER[5], STEELE, ARCHIBALD und MC INTOSH[6] und KAHLENBERG und SCHLUNDT[7] untersucht worden, ohne daß durchgängige Gesetzmäßigkeiten gefunden werden konnten.

Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Lösungsvorgang nicht, wie früher häufig angenommen wurde, als ein rein physikalischer, sondern als ein chemischer Vorgang aufzufassen ist, der durch chemische Affinitätskräfte zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff bedingt ist. Diese Auffassung ist bereits von GULDBERG, später besonders von ABEGG, JONES, BILTZ und KAHLENBERG betont worden, d. h. von Anhängern wie Gegnern der ARRHENIUSschen Dissoziationstheorie. In der Tat steht sie durchaus nicht im Gegensatz zu dieser, sondern ermöglicht einen weiteren Ausbau derselben auch für konzentriertere Lösungen.

Der Übergang fester Körper in den gelösten Zustand ist, wie das Schmelzen, mit Volumenänderung verbunden, doch liegen die Verhältnisse hier deshalb komplizierter, weil nicht nur der gelöste, sondern auch der lösende Stoff an dieser Volumenänderung teilnimmt und bis jetzt die Konstatierung des auf jeden von beiden entfallenden Anteils nicht gelungen ist. Die gesamte Volumenänderung

[1] KÜSTER, Ztschr. f. anorg. Chem. 33. 367. 1903. — [2] R. ABEGG, ibid. 39. 330. 1904; vgl. auch R. ABEGG u. G. BODLÄNDER, ibid. 20. 453. 1899. — [3] P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 513. 1902; Ztschr. f. anorg. Chem. 29. 371. 1901. — [4] E. FRANKLIN u. KRAUS, Amer. Chem. Journ. 20. 820; 21. 1; 23. 277. 1900; 27. 191. 1905. — [5] CENTNERSZWER, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 220. 1901. — [6] STEELE, ARCHIBALD u. MC INTOSH, ibid. 55. 129. 1906. — [7] KAHLENBERG u. SCHLUNDT, Journ. of phys. Chem. 6. 452. 1902.

Digitized by Google

beider zusammen ist auch ferner noch von dem Mengenverhältnis gelöster und lösender Substanz, also von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängig.

Von KOHLRAUSCH und HALLWACHS[1] sind die wässerigen Lösungen einiger Stoffe mit großer Genauigkeit untersucht worden.

Die folgende Tabelle enthält ihre Resultate, nämlich die Volume eines Äquivalentgewichts der folgenden Stoffe unter Φ in fester Form (ungelöst), unter φ ihr Volumen in Lösung bei 18°, bei der Verdünnung $v = \frac{1}{3}$, 1, 10, 100, ∞ Liter pro Äquivalent, berechnet unter der formalen Annahme[2], daß die Volumenänderung beim Lösen lediglich den gelösten Körper betrifft:

	Zucker	Natrium-chlorid	Natrium-carbonat	Magne-siumsulfat	Zinksulfat	Phosphor-säure	Wein-säure	Essig-säure
	$\Phi = 215$	27	21	23	23	52	43	57
$v = \frac{1}{3}$	$\varphi = 215{,}9$	19,8	+ 3,8	+ 4,4	+ 3,7	47,7	42,1	51,7
1	211,5	18,0	+ 0,1	+ 1,7	+ 0,9	46,6	41,6	51,3
10	209,8	16,6	− 2,8	− 1,2	− 2,6	44,0	40,8	51,1
100	209,5	16,2	− 3,4	− 2,9	− 4,6	39,8	39,3	50,9
∞	209	16,5	− 3,0	− 6,0	− 9,0	32	33	

HAPPART[3] bestimmte die Kontraktion δ in Kubikzentimetern beim Lösen von festen Salzen zu 100 ccm einer p prozentigen Lösung bei 15° und erhielt die Formel $\delta = c\frac{100 - p}{p}$, wenn c eine spezifische Konstante bedeutet. Die Werte von c sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Salz	c	Salz	c	Salz	c
NaCl	0,00183	$CdCl_2$	0,00114	K_2CO_3	0,0028
KCl	0,00150	$ZnCl_2$	0,00244	$Ca(NO_3)_2$	0,00168
NH_4Cl	− 0,00042	NaBr	0,001	$Ba(NO_3)_2$	0,00119
CsCl	0,00022	HBr	0,00084	$Sr(NO_3)_2$	0,00152
$CaCl_2$	0,00226	LiJ	− 0,00087	$Zn(NO_3)_2$	0,00039
$BaCl_2$	0,00145	NaJ	0,00049	$Cu(NO_3)_2$	0,00084
$SrCl_2$	0,00192	KJ	0,00065		
$MgCl_2$	0,00143	Na_2CO_3	0,0043		

Nach LECOQ DE BOISBAUDRAN[4] scheint in größeren Konzentrationen die Lösung stets mit Ausdehnung verbunden zu sein, denn übersättigte Lösungen von $(NH_4)NO_3$, $AgNO_3$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und Ammoniakalaun zeigen beim Auskristallisieren eine Volumenabnahme. Demnach gibt es eine bestimmte Konzentration, bei der die Volumenänderung null wird.

Die Volumenverschiedenheit in festem und gelöstem Zustand bedingt ihrerseits eine Abhängigkeit der Löslichkeit der Stoffe vom Druck, insofern dieser das Volumen der Lösung beeinflußt. Diese Abhängigkeit, die der des Schmelzpunktes vom Druck völlig entspricht, ist von SORBY[5] untersucht worden. Er findet, daß, wenn die Auflösung eines Salzes mit Kontraktion, wie meistens, verbunden ist, die Löslichkeit durch den Druck wächst; ist dagegen die Ausscheidung aus der Lösung mit Kontraktion des Salzes verbunden, so wird dieser durch erhöhten Druck Vorschub geleistet, die Löslichkeit nimmt also dann mit

[1] FR. KOHLRAUSCH u. W. HALLWACHS, Gött. Nachr. 1893. p. 350—357; WIED. Ann. **53**. 14. — [2] Daß diese Annahme der Wirklichkeit nicht entspricht, geht schon aus den negativen Werten einiger Körper hervor. — [3] HAPPART, Bull. Inst. Liège 1903. — [4] LECOQ DE BOISBAUDRAN, C. R. **120**. 540; **121**. 100. 1895. — [5] SORBY, Proc. Roy. Soc. **12**. 538. 1863.

Digitized by Google

zunehmendem Drucke ab. Dieser Satz ist eine Folgerung des allgemeinen LE CHATELIERschen Prinzips der Gleichgewichtsverschiebungen.

Aus SORBYS Daten ist folgende Tabelle zusammengestellt:

a bedeutet den Überschuß des spezifischen Volumens des Salzes in fester Form über das in gelöstem Zustande in Prozenten des ersteren,

p den Druck in Atmosphären,

Δl die prozentische Zunahme der Löslichkeit (ursprünglich gelöstes = 100) bei dem Druck p,

$\Delta l / \Delta p$ die danach zu berechnende Zunahme für eine Atmosphäre.

	a	p	Δl	$\Delta l / \Delta p$
Chlorammonium . .	< 0	164	− 1,045	− 0,00638
Chlornatrium . . .	13,57	97	0,407	0,00419
Kupfersulfat . . .	4,83	60	1,910	0,03183
Ferricyankalium . .	2,51	86	0,288	0,00335
Kaliumsulfat . . .	31,21	63	1,840	0,02914
Ferrocyankalium . .	8,90	66	1,640	0,02845

Es ist angenommen, aber noch nicht anderweitig geprüft, daß die Zunahme der Löslichkeit der des Druckes proportional sei. Von BRAUN[1] ist mittels eines Kreisprozesses folgende Formel, die strenge Gültigkeit beansprucht, abgeleitet worden:

$$\varepsilon = T\eta \frac{\nu\varphi}{\lambda - p\nu\varphi} .$$

ε bedeutet die Zunahme der Löslichkeit durch die des Druckes um eins, η die durch die der Temperatur um 1^0, φ ist das Volumen der Masseneinheit festen Körpers, $\nu\varphi$ die Volumenänderung dieser Masseneinheit beim Übergang in den Zustand gesättigter Lösung, λ ist die Lösungswärme des festen Körpers (s. w. u.) in der nahezu gesättigten Lösung, wie überhaupt alle Größen der Gleichung bei gesättigter oder annähernd gesättigter Lösung, und zwar in absolutem Maße, zu messen sind. T ist die absolute Temperatur des Experiments, p der Druck, bei dem alle Größen gemessen sind.

Ist ε bezw. η positiv, so nimmt die Löslichkeit gleichzeitig mit dem Drucke bezw. der Temperatur zu, ν ist positiv bei kleinerem Volumen des Körpers in der Lösung als in fester Form.

Das Eintreffen der SORBYschen Regel ist also hiernach an die Bedingung gebunden, daß der Ausdruck $(\lambda - \nu\varphi \cdot p)$ negativ ist, was allerdings meistens der Fall ist.

Die von BRAUN ausgeführte experimentelle Prüfung und Bestätigung ist nur qualitativer Natur.

GULDBERG[2] hatte schon im Jahre 1870 eine allgemeine Formel abgeleitet, welche jedoch nicht bekannt wurde. Einer Prüfung zugänglich ist nur eine vereinfachte, von VAN LAAR[3] und PLANCK[4] gegebene Form für verdünnte Lösungen, die für Nichtelektrolyte die Form:

$$\frac{d \ln c}{dp} = \frac{\Delta v}{RT} ,$$

[1] F. BRAUN, WIED. Ann. **30.** 250. 1887; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 259. 1887. — [2] C. M. GULDBERG, OSTWALDS Klassiker. Nr. 139. — [3] v. LEAR, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 466; **18.** 376. 1893. — [4] M. PLANCK, Thermodynamik. 1897.

Digitized by Google

für binäre Elektrolyte die Form:

$$\frac{d \ln c}{dp} = \frac{\Delta v}{RT} \cdot \frac{2 - \alpha}{2}$$

hat, wenn Δv die Volumenänderung bei der Auflösung, α den Dissoziationsgrad bedeutet. v. STACKELBERG[1] versuchte diese Gleichung experimentell zu prüfen, indem er mit einer CAILLETETschen Pumpe einen Druck von 100 Atmosphären erzeugte. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten war jedoch nur eine rohe.

Der Übergang fester Körper in den gelösten Zustand ist, wie das Schmelzen, mit einer Änderung der inneren Energie verbunden, die sich als „Lösungswärme" äußert und der Schmelzwärme analog ist. Die Lösungswärme kann positiv oder negativ sein und wird in ersterem Sinne gerechnet, wenn der Lösungsvorgang Wärme produziert, der gelöste Körper somit eine geringere innere Energie hat als der ungelöste. Der umgekehrte Fall ist die Regel und entspricht dem Befunde, daß feste Körper beim Übergang in die flüssige Form durch Schmelzung stets (die latente Schmelz-) Wärme absorbieren.

Die Lösungswärme ist für einen bestimmten festen Körper abhängig davon, wieviel Lösungsmittel zu seiner Auflösung verwandt wird, über eine bestimmte größere Menge des Lösungsmittels hinaus wird sie jedoch konstant. Dieser letzte konstante Wert heißt die Lösungswärme „in viel Wasser"[2] oder „bis zu unendlicher Verdünnung" und wird beobachtet, wenn man z. B. 1 g Salz in sehr viel Wasser auflöst. Solche Lösungswärmen sind von J. THOMSEN[3] gemessen worden. Eine andere Größe ist die Lösungswärme „bis zur Sättigung", die man erhält, wenn man einer bestimmten Menge Wasser so viel Salz zusetzt, bis die entstehende Lösung gesättigt ist (integrale Lösungswärme). Diese Lösungswärme kann man sich bestehend denken aus einer großen Zahl sehr kleiner Wärmemengen, die durch sukzessive sehr kleine Salzzusätze zum Wasser erzeugt werden. Offenbar ist die durch den ersten Salzzusatz erhaltene Wärme identisch mit der vorigen Lösungswärme „in viel Wasser". Die Lösungswärme bis zur Sättigung heißt auch die „integrale" Lösungswärme.[4] Theoretisch am wichtigsten ist der letzte Term derselben, d. h. die Wärmemenge, die der letzte Salzzusatz hervorbringt, mit dem also die Sättigung erreicht wird. Es ist die Lösungswärme des Salzes in seiner gesättigten Lösung und somit die latente Wärme des Überganges vom festen Körper in den Zustand der gesättigten Lösung.

Von diesen drei Arten der Lösungswärme ist nur die „in viel Wasser" dem Experiment gut zugänglich, die beiden anderen gewinnt man durch das Studium der Veränderlichkeit der Lösungswärme in wenig Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Wassermenge.

Für sehr wenig lösliche Stoffe werden die drei Arten der Lösungswärme identisch.

Die Lösungswärmen der folgenden Salze sind, soweit anderweitige Angaben fehlen, von THOMSEN bei 18° bestimmt; sie bedeuten die Anzahl Cal. (= 1000 cal.), die von dem der Formel in Grammen entsprechenden Gewicht des Salzes bei Auflösung in der angegebenen Anzahl Gramm-Molekulargewichte Wasser in Freiheit gesetzt werden. Die Quantität dieses Wassers ist praktisch als „viel Wasser" anzusehen.

---

[1] v. STACKELBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 337. 1896. — [2] Andere Lösungsmittel als Wasser sind noch nicht untersucht. — [3] J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen **3**. Leipzig 1883. — [4] Vgl. VAN DEVENTER und VAN DE STADT, Ztschr. f. phys. Chem. **9**. 43. 1892, und Tabelle p. 821.

Digitized by Google

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mole H_2O	Lösungswärme
Phosphorsäure	H_3PO_4	120	+ 2,69
Oxalsäure	$C_2O_4H_2$	300	− 2,26
Oxalsäure, kristallisiert	$C_2O_4H_2$, 2 aq	530	− 8,59
Borsäure, kristallisiert	B_2O_3, 3 aq	800	− 10,79
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	200	− 3,88
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	400	− 2,37
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	400	− 3,60
Kaliumsalze	KCl	200	− 4,44
	KBr	200	− 5,08
	KJ	200	− 5,11
	KCN	175	− 3,01
	KOH	250	+ 13,29
	KNO_3	200	− 8,52
	$KClO_3$	400	− 10,04
	K_2CO_3	400	+ 6,49
	K_2CO_3, $\frac{1}{2}$ aq	400	+ 4,28
	K_2CO_3, $\frac{3}{2}$ aq	400	− 0,38
	K_2SO_4	400	− 6,38
	$K_2Cr_2O_7$	400	− 16,70
	KMnO	500	− 10,39
Natriumsalze	$NaCl$	100	− 1,18
	$NaBr$	200	− 0,19
	$NaBr$, 2 aq	300	− 4,71
	NaJ	200	+ 1,22
	NaJ, 2 aq	300	− 4,01
	$NaOH$	200	+ 9,94
	$NaNO_3$	200	− 5,03
	Na_2CO_3	400	+ 5,64
	Na_2CO_3, 1 aq	400	+ 2,25
	Na_2CO_3, 2 aq	400	+ 0,02
	Na_2CO_3, 10 aq	400	− 16,16
	Na_2SO_4 geschmolzen	400	+ 0,46
	Na_2SO_4 verwittert	400	+ 0,17
	Na_2SO_4, 10 aq	400	− 18,76
	$Na_2S_2O_3$, 5 aq	400	− 11,37
	$NaC_2H_3O_2$	200	+ 3,87
Lithiumsalze	$LiCl$	230	+ 8,44
	$LiNO_3$	100	+ 0,30
	Li_2SO_4	200	+ 6,05
	Li_2SO_4, 1 aq	400	+ 3,41
Baryumsalze	$BaCl_2$	400	+ 2,07
	$BaCl_2$, 2 aq	400	− 4,93
	BaO_2H_2	—	+ 12,26
	BaO_2H_2, 8 aq	400	− 15,21
	$BaSO_4$	—	− 5,58
Strontiumsalze	$SrCl_2$	400	− 11,14
	$SrCl_2$, 6 aq	400	− 7,50
	SrO_2H_2	—	+ 11,64
	SrO_2H_2, 8 aq	—	− 14,64
	SrN_2O_6	400	− 4,62
	SrN_2O_6, 4 aq	400	− 12,30
Calciumsalze	$CaCl_2$	300	+ 17,41
	$CaCl_2$, 6 aq	400	− 4,34
	CaO_2H_2	2500	+ 2,79
	$CaSO_4$	—	+ 4,44
Magnesiumsalze	$MgCl_2$	800	+ 35,92
	$MgCl_2$, 6 aq	400	+ 2,95
	$MgSO_4$	400	+ 20,28
	$MgSO_4$, 7 aq	400	− 3,80
Aluminiumsalze	Al_2Cl_6	2500	+ 153,69
	$KAl(SO_4)_2$, 12 aq	1200	− 10,12
Chromsalze	$K_2Cr_2(SO_4)_4$, 24 aq	1600	− 22,30

Digitized by Google

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mole H_2O	Lösungswärme
Zinksalze	$ZnCl_2$	300	+ 15,63
	$ZnSO_4$	400	+ 18,43
	$ZnSO_4$, 7 aq	400	− 4,26
Cadmiumsalze	$CdCl_2$	400	+ 3,01
	$CdCl_2$, 2 aq	400	+ 0,76
	$CdBr_2$	400	+ 0,44
	$CdBr_2$, 4 aq	600	− 7,29
	CdJ_2	400	− 0,96
	$CdSO_4$	400	+ 10,74
	$CdSO_4$, $\frac{8}{3}$ aq	400	+ 2,66
Mangansalze	$MnSO_4$	400	+ 13,79
	$MnSO_4$, 5 aq	400	+ 0,04
Eisensalze	$FeSO_4$, 7 aq	400	− 4,51
Kobaltsalze	$CoCl_2$	400	+ 18,34
	$CoCl_2$, 6 aq	400	− 2,85
	$CoSO_4$, 7 aq	800	− 3,57
Nickelsalze	$NiCl_2$	400	+ 19,17
	$NiCl_2$, 6 aq	400	− 1,16
	$NiSO_4$, 7 aq	800	− 4,25
Kupfersalze	$CuCl_2$	600	+ 11,08
	$CuCl_2$, 2 aq	400	+ 4,21
	$CuSO_4$.	400	+ 15,80
	$CuSO_4$, 1 aq	400	+ 9,32
	$CuSO_4$, 5 aq	400	− 2,75
Bleisalze	$PbCl_2$	1800	− 6,80
	PbN_2O_6	400	− 7,61
Zinnsalze	$SnCl_2$	300	+ 0,35
	$SnCl_2$, 2 aq	200	− 5,37
	$SnCl_4$	300	+ 29,92
Quecksilbersalze	$HgCl_2$	300	− 3,30
Silbersalze	$AgNO_3$	200	− 5,44
	Ag_2SO_4	1400	− 4,48
Goldsalze	$AuCl_3$, 2 aq	600	− 1,69
	$HAuCl_4$, 4 aq	400	− 5,83
Palladiumsalze	K_2PtCl_4	600	− 12,22
Platinsalze	$(NH_4)_2PtCl_4$	660	− 8,48
	K_2PtCl_6	—	− 13,76
	Na_2PtCl_6	800	+ 8,54
	Na_2PtCl_6, 6 aq	900	− 10,63
	$KClO_4$ [1]	100 fach. Gew. aq	− 12,13 (bei 23°)
	K_2CrO_4 [2]	543 Mol. aq	− 5,254
	KCr_2O_7 [2]	825 Mol. aq	− 17,169
	Na_2S [3]	130—140 Tle. aq	+ 15,00 (bei 14,5°)
	Na_2S, 5 aq [3]	60—120 Tle. aq	− 6,60 (bei 17°)
	Na_2S, 9 aq [3]	60—105 Tle. aq	− 16,72 (bei 13°)
	$Al_2(SO_4)_3$, 18 aq [4]	—	+ 8,16

Über die Veränderlichkeit der Lösungswärme mit dem Mengenverhältnis von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, also mit der Konzentration der entstehenden Lösung existieren ältere Untersuchungen von PERSON[5] und von WINKELMANN[6], die jedoch entsprechend der Kompliziertheit des Phänomens keine einfachen Ergebnisse geliefert haben, speziell da die Objekte dieser Untersuchungen Salze in wäßriger Lösung waren, bei denen die elektrolytische Dissoziation mannigfache, damals noch unbekannte Schwierigkeiten hinzubringt, indem die Wärmemengen zum Teil auf Rechnung des sich verändernden Molekularzustands zu setzen sind. Im allgemeinen fand PERSON die Lösungswärme (für gleiche

[1] BERTHELOT, Ann. d. Phys. (5) 10. 389. — [2] MORGES, C. R. 86. 1445. — [3] SABATIER, C. R. 89. 43. — [4] FAVRE u. VALSON, C. R. 74. 1156. — [5] PERSON, Ann. Chim. Phys. (3) 33. 449. 1851. — [6] A. WINKELMANN, POGG. Ann. 149. 1. 1873.

Digitized by Google

Salzmenge) mit dem Wasserquantum zunehmend (in bezug auf ihren absoluten Betrag) entsprechend der Anschauung, daß die Lösungswärme die Summe ist erstens der latenten Wärme der Verflüssigung des Salzes, zweitens der Wärmemenge, welche der Verteilungsarbeit des Salzes im Wasser äquivalent ist, und diese letztere wächst mit der angewandten Wassermenge. Nach WINKELMANN ist dies mit der Erfahrung jedoch nicht in allen Fällen im Einklang. Die folgenden Interpolationsformeln stellen nach ihm den Gang der (negativ gerechneten Lösungswärme bei 0° (λ_0) und 50° (λ_{50}) pro Gewichtseinheit des Salzes dar, wenn p den Salzprozentgehalt der beim Lösen entstehenden Lösung angibt:

Salz	λ_0	λ_{50}
NaCl	$32,1 - 1,837\,p + 0,0687\,p^2$ (bis $p = 11,2$)	$6,41 - 0,07\,p$
	$28,62 - 0,8475\,p + 0,00791\,p^2$	
$NaNO_3$	$64,4 - 0,728\,p$ (bis $p = 23,6$)	$51,1 - 0,8037\,p$ (bis $p = 331$)
	$58,1 - 0,5221\,p + 0,002644\,p^2$	$45,1 - 0,123\,p$
KCl	$69,48 - 0,75\,p$ (bis $p = 9,6$)	
	$65,54 - 0,34\,p$	$45,3 - 0,1\,p$
KNO_3	$95,9 - 2,123\,p$ (bis $p = 5,6$)	
	$85,64 - 0,161\,p - 0,0246\,p^2$	$78,66 - 0,42\,p$
NH_4Cl	$85,66 - 0,357\,p - 0,0192\,p^2$ (bis $p = 9,98$)	
	$78,26 + 0,387\,p - 0,0287\,p^2$	$55,1 + 0,1\,p$
NH_4NO_3	$92,25 - 1,737\,p + 0,04025\,p^2$ (bis $p = 11,2$)	
	$89,1 - 0,985\,p + 0,0105\,p^2$	

v. STACKELBERG[1] hat für eine größere Anzahl von Alkalisalzen die Lösungswärmen bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt und stets eine Abnahme mit steigender Konzentration gefunden, bei Rohrzucker trat jedoch der umgekehrte Gang auf.

Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur ist durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben. Ist nämlich die spezifische Wärme der Lösung größer als die Summe derjenigen des in ihr enthaltenen festen Salzes und der des Wassers, beide außerhalb der Lösung, so steigt die Wärmeabsorption beim Lösen mit der Temperatur, anderenfalls sinkt sie mit steigender Temperatur. Die Verhältnisse liegen hier analog wie bei der Schmelzwärme.

Die Wärmeabsorption beim Lösen ist gleich dem negativen Werte der Lösungswärme. Es bezeichne c_1 die spezifische Wärme des zu lösenden Körpers, c_2 diejenige des Lösungsmittels und die Lösung bestehe aus m_1 Teilen des ersteren, m_2 Teilen des letzteren, so würde sich für einen Teil der Lösung die spezifische Wärme berechnen zu $(m_1 c_1 + m_2 c_2)/(m_1 + m_2)$; sie sei tatsächlich beobachtet $= C$. Dann wird, wenn ϱ die Lösungswärme für 1 g Salz bezeichnet:

$$\frac{d\varrho}{dT} = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} - C \quad .$$

Nach den bisherigen Beobachtungen ist bei Salzlösungen stets $C < \dfrac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$,

also nimmt eine negative Lösungswärme bei steigender Temperatur kleinere absolute Werte an, geht durch Null und wird schließlich positiv, eine positive Lösungswärme wird immer größer. Es scheint infolgedessen möglich, bei passender Temperatur die Lösungswärme = 0 zu erhalten. Dem entspricht die Beobachtung, indem

$$K_2CO_3 \cdot \tfrac{3}{2}\,aq + 360\,aq \left\{ \begin{array}{l} \text{bei } 17{,}6^0 - 0{,}244 \text{ Cal.} \\ \text{,, } \; 32^0 \; + 0{,}240 \text{ ,,} \end{array} \right.$$

[1] v. STACKELBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 533. 1898.

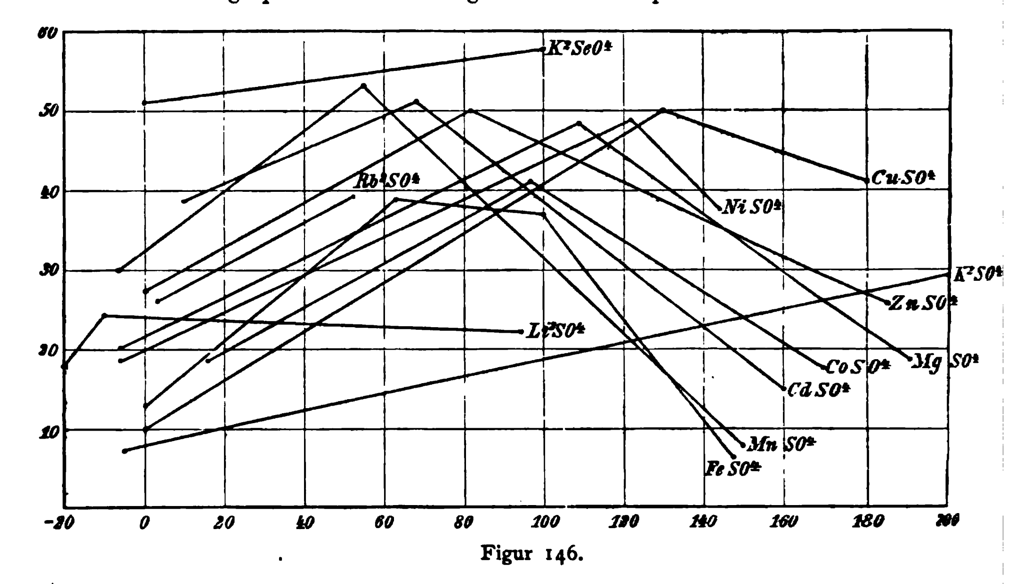
Digitized by Google

beim Lösen entwickelt, also bei ca. 25° sich ohne Wärmetönung lösen müßte. Entsprechend berechnet sich die Lösungswärme = 0 für

$$KCl + 100\,H_2O \text{ bei } 130^0$$
$$NaNO_3 + 100\,H_2O \;\text{„}\; 160$$
$$KNO_3 + 200\,H_2O \;\text{„}\; 200 \;.$$

Doch ist die Berechnung dieser Temperaturen unsicher, da erstens nicht auf die Veränderlichkeit von c_1, c_2 und C mit der Temperatur Rücksicht genommen ist, andererseits der Temperaturkoeffizient $d\varrho/dT$ sich aus den Beobachtungen als die kleine Differenz zweier größerer Zahlen ergibt, somit durch die Beobachtungsfehler erheblich entstellt sein kann.

In besonderem Maße ist die Löslichkeit fester Körper von der Temperatur abhängig. Die erste Untersuchung darüber stammt von GAY-LUSSAC[1], der auch die graphische Darstellung mit den Temperaturen als Abszissen, und

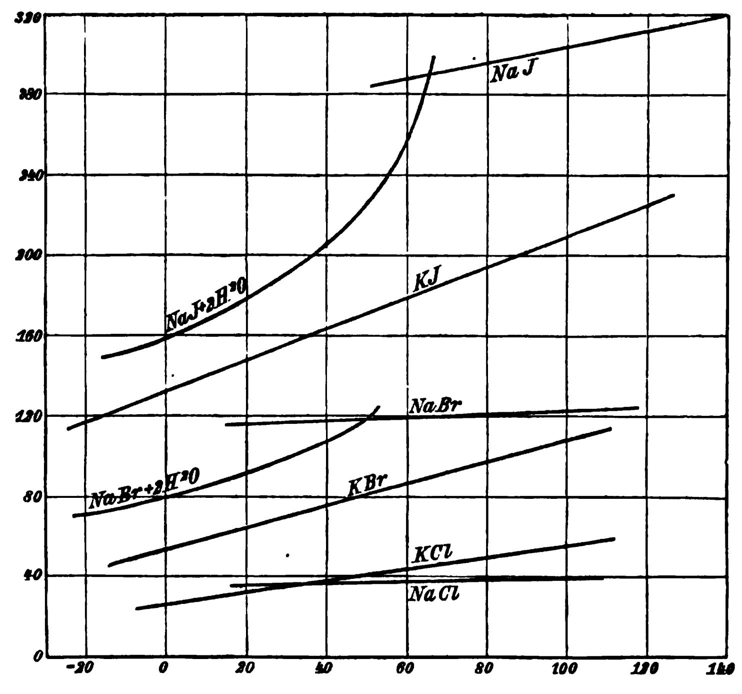


Figur 146.

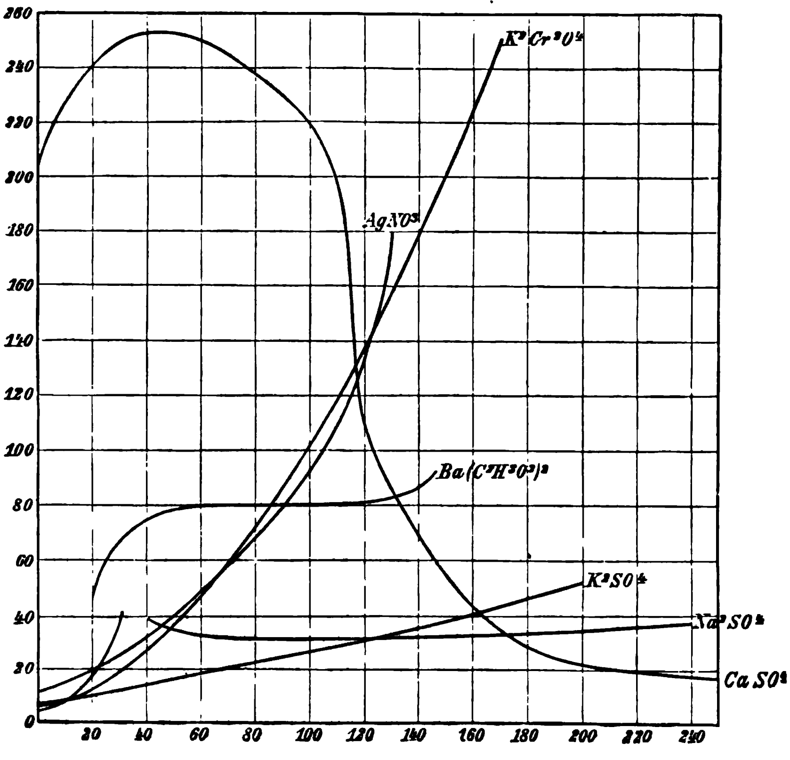
den von 100 Teilen Wasser gelösten Substanzmengen als Ordinaten eingeführt hat. Weitere Untersuchungen haben POGGIALE[2], ALLUARD[3], MULDER[4], KREMERS[5], DE COPPET[6] u. a. geliefert. Die Resultate ergeben eine große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen: der gewöhnliche Fall ist das gleichzeitige Steigen der Löslichkeit und der Temperatur, doch findet auch das Gegenteil statt ($Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$ u. a. vgl. p. 820), bei Kochsalz ist die Temperaturänderung fast ohne Einfluß, verschiedene Hydrate eines Salzes ändern ihre Löslichkeit in gleichem oder entgegengesetztem Sinne. TILDEN und SHENSTONE[7] haben die Löslichkeiten möglichst weit über 100° hinaus verfolgt. Einige ihrer Resultate stellt Figur 148 dar, die übrigen Figuren 146 und 147 sind MULDER und COPPET entnommen. ETARD[8] führte als die mit der Temperatur variable Löslichkeit die in 100 Teilen Lösung (nicht Wasser) enthaltene Salzmenge ein und fand so bei einer Anzahl von Sulfaten erst ein geradliniges Ansteigen der Löslichkeit bis zu bestimmter Temperatur und von da an einen

[1] GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. **11.** 296. 1819. — [2] POGGIALE, ibid. **8.** 463. 1843. — [3] ALLUARD, C. R. **59.** 500. 1864. — [4] MULDER, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig geboonden water, Rotterdam 1864. — [5] KREMERS, POGG. Ann. **97.** 1. 1856; **99.** 25. 1856 ff. — [6] COPPET, Ann. Chim. Phys. (5) **30.** 411. 1883. — [7] TILDEN u. SHENSTONE, Phil. Trans. 1884. p. 28. — [8] ETARD, C. R. **98.** 993. 1276. 1432; **104.** 1614; **106.** 206. 740.

Digitized by Google



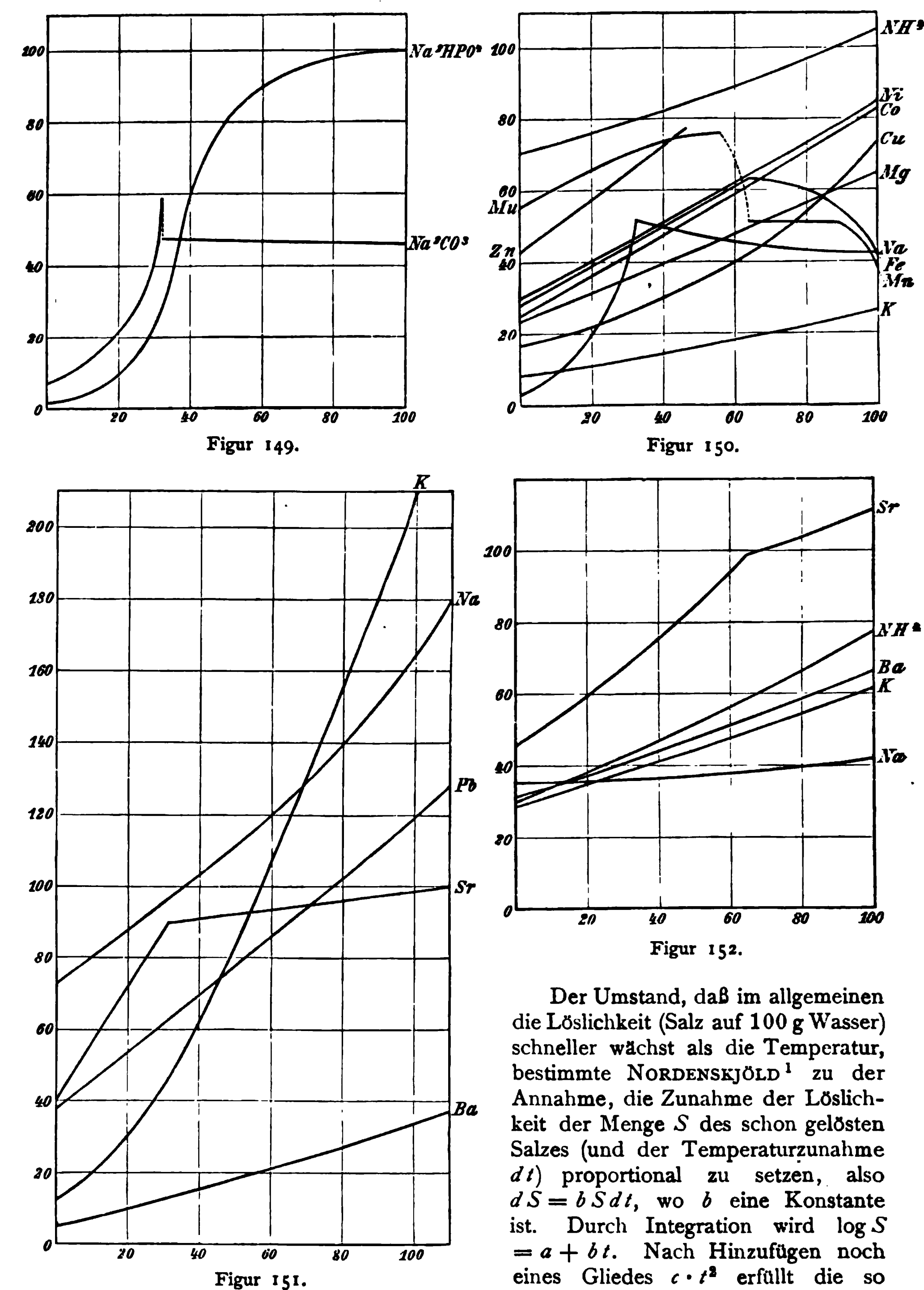
Figur 147.



Figur 148.

Digitized by Google

geradlinigen Abfall derselben bei weiterer Temperaturerhöhung, wie Figur 146 verdeutlicht.



Figur 149.

Figur 150.

Figur 151.

Figur 152.

Der Umstand, daß im allgemeinen die Löslichkeit (Salz auf 100 g Wasser) schneller wächst als die Temperatur, bestimmte NORDENSKJÖLD[1] zu der Annahme, die Zunahme der Löslichkeit der Menge S des schon gelösten Salzes (und der Temperaturzunahme dt) proportional zu setzen, also $dS = bSdt$, wo b eine Konstante ist. Durch Integration wird $\log S = a + bt$. Nach Hinzufügen noch eines Gliedes $c \cdot t^2$ erfüllt die so

[1] NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. **136.** 309. 1869.

Digitized by Google

erhaltene Formel $\log S = a + bt + ct^2$ die Forderung in vorzüglicher Weise, die Beobachtungen wiederzugeben, wie folgende Beispiele beweisen (die Salzmengen S sind auf Wasser = 1 bezogen):

Natriumnitrat $\log S = -0{,}1364 + 0{,}3892 \cdot 10^{-2} t - 0{,}0080 \cdot 10^{-2} t^2$			Kaliumsulfat $\log S = -1{,}1061 + 0{,}8117 \cdot 10^{-2} t - 0{,}3245 \cdot 10^{-2} t^2$		
t	$S_{ber.}$	$S_{beob.}$	t	$S_{ber.}$	$S_{beob.}$
0,0 °	0,730	0,730	0,0 °	0,078	0,078
13,9	0,827	0,816	15,65	0,103	0,103
44,65	1,087	1,105	28,1	0,125	0,128
60,65	1,255	1,255	47,0	0,160	0,160
99,9	1,778	1,736	70,2	0,201	0,203
119,7	2,114	2,114	98	0,239	0,239

Für weitere Salze hat NORDENSKJÖLD folgende Konstanten für obige Formel berechnet:

	a	$10^2 \cdot b$	$10^4 \cdot c$
KNO_3	− 0,8755	+ 0,2003	− 0,7717
$Ba(NO_3)_2$	− 1,2793	+ 1,2495	− 0,4307
$KClO_3$	− 1,4776	+ 1,7834	− 0,5555
K_2CrO_4	− 0,2219	+ 0,1741	− 0,0445
$NaCl$	− 0,4484	+ 0,0105	+ 0,0319
KCl	− 0,5345	+ 0,3790	− 0,0900
NH_4Cl	− 0,5272	+ 0,5483	− 0,1732
$BaCl_2$	− 0,5084	+ 0,3413	− 0,0658

Die NORDENSKJÖLDsche Formel kann jedoch keinerlei theoretische Bedeutung beanspruchen, sondern nur die einer sehr geeigneten empirischen Interpolationsformel, was sich schon aus der willkürlichen Temperaturzählung vom Gefrierpunkt des Wassers an ergibt.

Eine Theorie der Löslichkeitskurven haben LE CHATELIER[1] und VAN'T HOFF[2] fast gleichzeitig hergeleitet: Ist für einen verdampfenden Stoff p der Druck, T die (absolute) Temperatur, ϱ die latente Verdampfungswärme, v das spezifische Volumen des Dampfes, so gibt die mechanische Wärmetheorie für die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur die bekannte Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{Tv} \quad .$$

Überträgt man die Gleichung auf den Übergang eines festen Körpers in seine gesättigte Lösung, so würden gemäß der später von NERNST gegebenen Anschauung die analogen Größen, nämlich p der Lösungsdruck = osmotischer Druck des Salzes in der gesättigten Lösung, welcher der Löslichkeit proportional ist, ϱ die (negative[3]) molekulare „Lösungswärme in der gesättigten Lösung" (s. oben) und v das eine Grammolekel Salz enthaltende Volumen der gesättigten Lösung, durch diese Gleichung verknüpft sein.

Daraus folgt zuerst, daß das Vorzeichen von dp/dT mit dem von ϱ übereinstimmen muß, da T und v stets positiv sind. Es wird also die Löslichkeit bei negativer Lösungswärme des Salzes (Wärmeabsorption) mit der Temperatur gleich-

[1] H. LE CHATELIER, C. R. **100**. 441. 1885. — [2] J. H. VAN'T HOFF, Arch. néerl. **20**. 53. 1886; Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 277. 1895. — [3] ϱ ist die Wärmemenge, welche vom System aufgenommen wird, die Lösungswärme wird jedoch umgekehrt als die abgegebene Wärmemenge definiert, ist also hier mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen.

Digitized by Google

zeitig steigen und bei positiver Lösungswärme (Wärmeabgabe) mit steigender Temperatur abnehmen müssen. Das Gros der Salze realisiert den ersten Fall, den zweiten z. B. Kalk, Calciumbutyrat und Cersulfat. Lösungen von Flüssigkeiten und Gasen, von denen hier jedoch nicht die Rede sein soll, liefern viele weitere Belege für den zweiten Fall.

Läßt man die Gültigkeit der Gleichung $pv = RT$ für die gesättigte Lösung zu, was jedenfalls bei wenig löslichen Stoffen angängig ist, so erhält man durch Substitution von v durch RT/p

$$\frac{dp}{p\,dT} = \frac{\varrho}{RT^2} = \frac{d\ln p}{dT} \quad .$$

Bestimmt man für zwei nicht zu sehr verschiedene Temperaturen, deren Differenz dT repräsentieren soll, die Sättigungskonzentrationen, so ist der Unterschied ihrer natürlichen Logarithmen $= d\ln p$. Man gelangt so in Besitz der Daten, mit Hilfe der Formel die Lösungswärme ϱ zu berechnen und durch deren Vergleich mit der beobachteten Lösungswärme die Richtigkeit der Formeln zu prüfen. VAN'T HOFF hat dies mit folgendem Ergebnis ausgeführt:

	Temperaturen		Löslichkeit		i	ϱ ber.	ϱ beob.
Oxalsäure	0°	10°	5,2	8,0	1,25	8,2	8,5
Kaliumhydroxalat	0	10	2,2	3,1	1,84	9,8	9,6
Bernsteinsäure	0	8,5	2,88	4,22	1	6,9	6,7
Salicylsäure	12,5	81	0,16	2,44	0,93	8,4	8,5
Benzoesäure	4,5	75	0,182	2,193	0,93	6,3	6,5
Kaliumbichromat	0	10	4,6	7,4	2,36	17,3	17,0
Amylalkohol	0	18	4,23	2,99	0,93	— 3,1	— 2,8
Anilin	16	55	3,11	3,58	0,83	0,6	0,1
Phenol	1	45	7,12	10,2	0,84	1,2	2,1
Baryt	0	10	1,5	2,22	2,69	16,3	15,2
Kalk	15,6	54,4	0,129	0,103	2,59	— 2,8	— 2,8
Alaun	0	9,38	3,0	4,05	4,45	21,9	20,2
Mannit	17,5	25	15,8	18,5	0,97	4,8	4,6
Quecksilberchlorid	10	50	6,57	11,84	1,11	3,0	3,0
Kaliumchlorat	0	15,4	3,3	6,03	1,78	11,0	10,0
Borsäure	0	12	1,95	2,92	1,11	5,8	5,6
Borax	0	10	2,83	4,65	3,57	27,4	25,8

ϱ ist in Cal. = 1000 cal. gezählt. Der tabellierte Koeffizient i trägt der durch elektrolytische Dissoziation vermehrten Molekelzahl Rechnung, so daß die Gleichung mit ihm lautet:

$$\frac{d\log p}{dT} = \frac{\varrho}{iRT^2} \quad .$$

In Anbetracht der in den Berechnungen enthaltenen mannigfachen Vernachlässigungen ist die Übereinstimmung von ϱ berechnet und ϱ beobachtet überraschend gut. Die Substanzen sind alle wenig löslich, so daß man bei ihnen die einfachen Lösungsgesetze als gültig annehmen kann.

VAN LAAR[1] hat diese VAN'T HOFFsche Gleichung für unrichtig angesprochen und ihr die Gleichung

$$\frac{\varrho}{RT^2} = \frac{2}{2-\alpha}\,\frac{d\ln c}{dT}$$

gegenübergestellt, in der α den Dissoziationsgrad, c die Sättigungskonzentration für

[1] VAN LAAR, Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 545. 1895 ff.

Digitized by Google

Elektrolyte bedeutet. Wie jedoch NOYES und SAMMET[1] hervorhoben, ist dieser Widerspruch nur ein scheinbarer, weil sich die beiden Lösungswärmen ϱ auf verschiedene Dinge beziehen. In der VAN'T HOFFschen Gleichung bedeutet ϱ die sogen. „integrale" Lösungswärme, d. h. die Wärmemenge, welche bei Auflösung von Salz in reinem Wasser bis zur gesättigten Lösung auftritt, bei VAN LAAR dagegen diejenige Wärmemenge, welche bei Auflösung eines Mols des festen Salzes in einer unendlich großen Menge der gesättigten Lösung verbraucht oder abgegeben wird. Berechnet man die Differenz beider Wärmemengen, welche eine Verdünnungswärme darstellt, aus der Änderung der Dissoziation der Elektrolyten, so werden beide Gleichungen identisch.

Eine genaue Prüfung der VAN'T HOFF-VAN LAARschen Gleichung ist von VAN MARSEVEEN[2] und noch exakter von NOYES und SAMMET[1] ausgeführt worden, und zwar an Orthonitrobenzoesäure, die dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz gehorcht, und an Kaliumperchlorat, für welches dieses Gesetz nicht gilt. Zur Vergleichung der bestimmten und berechneten Werte der Lösungswärme benutzten die Verfasser die VAN'T HOFFsche Gleichung in der Form

$$\frac{\varrho}{RT^2} = \frac{2}{2-\alpha}\,\frac{d\ln c}{dT} + \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha}\,\frac{d\ln K}{dT}$$

(K = Konstante des empirischen Verdünnungsgesetzes). Es ergab sich für

o-Nitrobenzoesäure $\varrho_{\text{ber.}} =$ 6480 Cal. , $\varrho_{\text{gef.}} =$ 6025 Cal. ,

Kaliumperchlorat $\varrho_{\text{ber.}} =$ 12270 „ , $\varrho_{\text{gef.}} =$ 12130 „ .

VAN DEVENTER und VAN DE STADT[3] führten eine Untersuchung mit stark löslichen Körpern aus und fanden auch die Richtung der Konzentrationsänderung mit der Temperatur in Übereinstimmung mit dem Vorzeichen der Lösungswärme „in der gesättigten Lösung". Ihre Daten lehren zugleich die Verschiedenheit der drei Arten der Lösungswärme, welche z. B. bei $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ von verschiedenem Vorzeichen sein können. Die Konzentrationszunahme ΔC pro 1° C ist durch die Konzentration C bei 18° dividiert, wodurch sie dem $d\ln p/dT = dp/p\,dT$ entspricht und so annähernd ϱ proportional sein sollte, was wohl wegen der Ungültigkeit der Gasgesetze für so große Konzentrationen nicht mehr zutrifft.

	Lösungswärme in 200 Mol. H_2O („viel Wasser")	Integrale Lösungswärme	Lösungswärme „in gesättigter Lösung"	$\frac{\Delta C}{C}$
NH_4Cl	− 3,88 Cal.	− 3,75 Cal.	− 3,64 Cal.	0,01
KCl	− 4,44 „	− 3,84 „	− 3,85 „	0,0085
NaCl	− 1,18 „	− 0,475 „	< − 0,23 „	0
$(NH_4)_2SO_4$	− 2,32 „	− 1,57 „	− 1,45 „	0,0035
$NaNO_3$	− 5,03 „	− 2,9 „	− 2,17 „	0,008
NH_4NO_3	− 6,3 „	− 4 „	− 3,6 „	0,025
$MgSO_4 \cdot 7$ aq . . .	− 3,8 „	− 4,1 „	− 4,3 „	0,03
$NaBr \cdot 2$ aq	− 4,36 „	− 3,28 „	− 3,01 „	0,0106
$CuCl_2 \cdot 2$ aq . . .	+ 3,71 „	− 0,8 „	− 3 „	0,005
$CaCl_2 \cdot 6$ aq . . .	− 4,34 „	− 7,55 „	− 8,4 „	0,075

Wie das Integral obiger Gleichung

$$\log p = \int \frac{\varrho}{RT^2}\,dT + \text{const}$$

[1] NOYES u. SAMMET, Ztschr. f. phys. Chem. **43**. 513. 1903. — [2] VAN MARSEVEEN, ibid. **25**. 91. 1898. — [3] VAN DEVENTER u. VAN DER STADT, ibid. **9**. 54. 1892.

Digitized by Google

lehrt, kann man nicht umgekehrt aus der Lösungswärme ϱ den absoluten Wert der Löslichkeit (p) berechnen, sondern nur die Richtung der Löslichkeitskurve.

LE CHATELIER[1] hat aus den Gleichungen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho p}{RT^2} \tag{1}$$

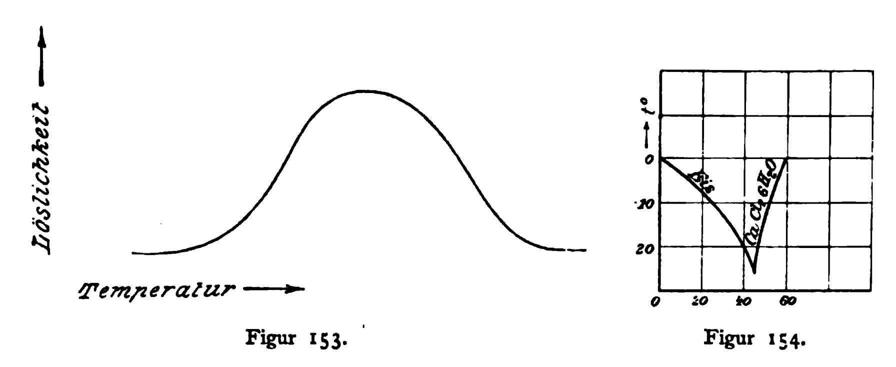
und

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = \frac{dp}{dT}\left(\frac{1}{\varrho}\,\frac{d\varrho}{dT} + \frac{\varrho}{RT^2}\right) \tag{2}$$,

wovon die letztere aus der ersteren durch Differentiation nach T unter Vernachlässigung des mit $2/T^3$ multiplizierten, also sehr kleinen, Gliedes entstanden ist, eine allgemeine Form der Löslichkeitskurve abgeleitet.

Da die Löslichkeit (die p proportional gesetzt werden kann) bei sehr niedriger Temperatur minimal ist, wird nach (1) auch dp/dT und daher nach (2) auch d^2p/dT^2 sehr klein, also beginnt die Löslichkeitskurve asymptotisch zur Temperaturachse.

Bei steigender Temperatur hängt der Sinn der Krümmung von dem Vorzeichen von d^2p/dT^2 ab. Da nun $d\varrho/dT$ gewöhnlich negativ ist, d. h. die



Figur 153. Figur 154.

Wärmeabsorption beim Lösen bei steigender Temperatur geringer wird, dagegen ϱ/RT^2 gewöhnlich positiv, so nimmt der Wert der Klammer in Gleichung (2) und damit d^2p/dT^2 mit steigendem T ab, geht durch Null und wird negativ, also wird die Löslichkeitskurve erst konvex gegen die Temperaturachse, inflektiert sich und läuft dann konkav bis zu einem Maximum, welches bei $\varrho = 0$, also nach Gleichung (1) bei $dp/dT = 0$ liegt. Weiterhin wird ϱ negativ, ebenso dp/dT, und somit nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die Annahme, daß ϱ weiter als bis 0 abnimmt, ist jedoch nicht geprüft und vielleicht unzutreffend. Wäre sie richtig, so würde die gewöhnliche Löslichkeitskurve den Charakter der Figur 153 haben. $CaSO_4$ (s. Figur 148, p. 847) realisiert einen großen Teil davon.

Aus der Gültigkeit der Löslichkeitsformel (1) geht übrigens hervor, daß die Kurve keine plötzlichen Richtungsänderungen (Knicke) haben kann. Das scheinbar gegenteilige Verhalten mancher Salze, wie Natriumsulfat, Eisensulfat, Strontiumnitrat, Natriumkarbonat, Calciumchlorid u. a. findet seine Erklärung darin, daß diese Salze bei bestimmten Temperaturen ihre Natur im festen Zustand ändern; denn dann erfährt die Lösungswärme ϱ eine sprunghafte Änderung, und der Differentialquotient dp/dT wird unbestimmt. Es bilden sich verschiedene Hydrate, von denen jedem seine eigene Löslichkeitskurve zukommt, die mit der eines anderen Hydrats keine Beziehung hat.

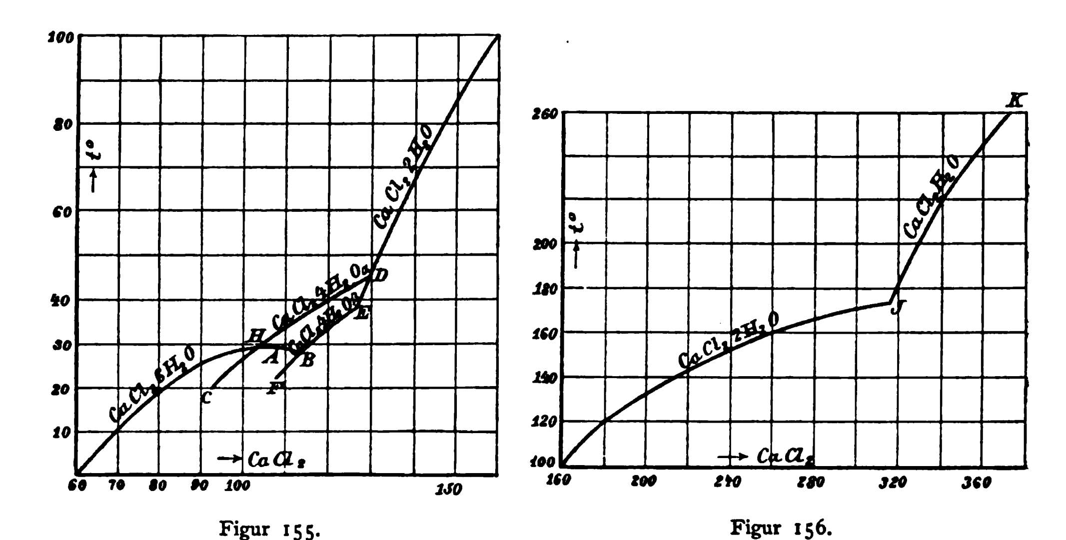
---

[1] H. LE CHATELIER, Rech. exp. et théor. sur les équil chim. Paris 1888. p. 138.

Digitized by Google

An einem Knickpunkt der Löslichkeitskurve ist die Lösung an zwei verschiedenen Bodenkörpern gesättigt; mithin stehen an ihm auch diese untereinander im Gleichgewicht, die Temperatur ist der Umwandlungspunkt der beiden Salzhydrate, deren Löslichkeitskurven sich schneiden. Die Anzahl und Lage der Knickpunkte gibt daher an, wieviel verschiedene Hydrate und Modifikationen ein Salz bilden kann und in welchen Temperaturgebieten diese stabil sind. Diese Anwendung der Löslichkeitskurve ist zuerst von ROOZEBOOM eingehend an den Lösungen des Chlorcalciums und seiner Hydrate studiert worden[1], deren vollständiges Diagramm in den Figuren 154, 155, 156 wiedergegeben ist. Die Abszissen bedeuten die Löslichkeiten des $CaCl_2$ in 100 g Wasser, die Ordinaten die Temperaturen. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers, an dem die Lösung gesättigt ist, ist den betreffenden Kurvenzügen beigeschrieben.

Die Punkte *H, D, J* sind die Umwandlungspunkte der stabilen Hydrate $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O\ \alpha$, $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, und $CaCl_2 \cdot H_2O$ in das nächste wasserärmere Hydrat, bezw. das wasserfreie Salz, die Punkte *B* und *E* die Umwandlungs-



Figur 155. Figur 156.

punkte eines labilen Tetrahydrats, $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O\ \beta$, dessen Löslichkeit bei derselben Temperatur stets größer ist, als die des beständigen Tetrahydrats α. Der Punkt *A*, der Schmelzpunkt des reinen Hexahydrats, stellt ein Maximum der Löslichkeitskurve dar, indem sein Schmelzpunkt sowohl durch den Zusatz von Wasser, wie von Hexahydrat erniedrigt wird. Die Kurvenzüge CH und FE bedeuten an Tetrahydrat α und β gesättigte Lösungen, die aber beide für $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ übersättigt sind. Der rückläufige Teil der Lösungslinie, der Kurvenzug *AB*, wurde von ROOZEBOOM z. B. auch bei den Hydraten des Eisenchlorids[2] nachgewiesen.

Auch den sogen. unlöslichen Salzen kommt eine gewisse Löslichkeit zu, wenn sie auch auf chemisch-analytischem Wege nicht mehr zu messen ist. Ihre quantitative Bestimmung wird durch zwei physikalisch-chemische Methoden ermöglicht, die mit einer Zählung ihrer Ionen, in die sie bei der großen Verdünnung meist vollständig gespalten sind, beruht. Die erste Methode besteht in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen (KOHLRAUSCH und ROSE[3],

[1] B. ROOZEBOOM, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. 31. 1889. — [2] B. ROOZEBOOM, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 477. 1892. — [3] FR. KOHLRAUSCH und G. ROSE, ibid. **12**. 234. 1893; **44**. 127. 1903.

Digitized by Google

Holleman).[1] Sind die Ionenbeweglichkeiten bekannt, so kann aus dem Leitvermögen unmittelbar die Konzentration der gesättigten Lösung berechnet werden; doch bedarf dieses Verfahren bei hydrolytisch gespaltenen Salzen schwacher Basen oder Säuren einer Korrektion.[2] Die zweite Methode besteht in der Messung der elektromotorischen Kraft einer Metallelektrode (z. B. Hg) in der gesättigten Lösung eines seiner schwerlöslichen Salze (z. B. Hg_2Cl_2) gegen eine Normalelektrode. Nach Nernst ist die Potentialdifferenz eines Metalls gegen die Lösung eines seiner Salze

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c} \quad ,$$

wenn C den Lösungsdruck, c die Ionenkonzentration des Metalls und n die Wertigkeit bedeutet.[3]

Eine Zusammenstellung sehr schwer löslicher Salze und ihrer Löslichkeit bei Zimmertemperatur folgt:

Salz	Gramm-Molekül im Liter	Salz	Gramm-Molekül im Liter
Ag_2O	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$ bei 20°	Hg_2Br_2	$7{,}0 \cdot 10^{-8}$ bei 25°
$AgJO_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$ „ „	Hg_2J_2	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$ „ „
AgCl	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$ „ „	Hg_2SO_4	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$ „ „
AgBr	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$ „ „	$PbCl_2$	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$ „ 20°
AgSCN	$8{,}3 \cdot 10^{-7}$ „ „	$PbBr_2$	$4{,}55 \cdot 10^{-2}$ „ „
AgCN	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$ „ „	PbJ_2	$2{,}61 \cdot 10^{-3}$ „ „
AgJ	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$ „ „	$PbSO_4$	$2{,}77 \cdot 10^{-4}$ „ „
TlCl	$1{,}36 \cdot 10^{-2}$ „ „	$PbCO_3$	$8{,}3 \cdot 10^{-6}$ „ „
TlBr	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$ „ „	$BaSO_4$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$ „ 18°
TlJ	$1{,}92 \cdot 10^{-3}$ „ „	$BaCO_3$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$ „ „
TlSCN	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$ „ „	$SrSO_4$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$ „ „
CuCl	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$ „ „	$SrCO_3$	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$ „ „
CuBr	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$ „ 25°	$CaSO_4$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$ „ 20°
CuJ	$2{,}25 \cdot 10^{-6}$ „ „	$CaCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$ „ 18°
Hg_2Cl_2	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$ „ „		

Bodländer[4] ist es gelungen, die Löslichkeit eines Salzes aus elektrischen und thermischen Größen annähernd zu berechnen. Es ist nämlich die Zersetzungsspannung einer gesättigten Lösung gleich der freien Bildungsenergie des festen Salzes und nach der Thomsenschen Regel zwar nicht genau, aber doch angenähert gleich seiner Bildungswärme. Sind E_A und E_K die elektrolytischen Potentiale, d. h. die Zersetzungsspannungen der beiden Ionen des Salzes aus normaler Lösung, so ist nach der Nernstschen Formel z. B. für einen binären Elektrotyten mit einwertigem Anion und Kation die Zersetzungsspannung der gesättigten Lösung

$$E = E_A + E_K - 2\,RT \ln c \quad ,$$

wenn c die Sättigungskonzentration ist und vollständige Dissoziation angenommen wird. Für schwerlösliche, nicht hydrolysierbare Salze ist diese Annahme berechtigt, man kann daher aus den bekannten Werten von E_A, E_K und der für E einzusetzenden kalorimetrisch gemessenen Bildungswärme die Löslichkeit c berechnen. Tatsächlich ist die Übereinstimmung der auf diese Weise von Bod-

[1] A. F. Holleman, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 125; vgl. auch Böttger, ibid. **46.** 526. 1903. — [2] Gardner u. Geranimow, ibid. **48.** 359. 1904. — [3] H. Goodwin, ibid. **13.** 641. 1894. — [4] G. Bodländer, ibid. **27.** 55. 1898.

Digitized by Google

LÄNDER berechneten Löslichkeiten für eine große Anzahl schwerlöslicher Halogenide, Hydroxyde und Sulfide befriedigend.

Die Beeinflussung der Löslichkeit eines Elektrolyten durch den Zusatz eines anderen läßt sich nach NERNST[1] theoretisch berechnen. Haben beide ein gemeinsames Ion, so wird sie durch den Zusatz entsprechend dem Massenwirkungsgesetz vermindert. In einer gesättigten Lösung eines Salzes KA ist nämlich stets für jede Temperatur das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant, d. h.

$$[K^+] \cdot [A^-] = L \quad .$$

Die Konstante heißt das „Löslichkeitsprodukt" des betreffenden Salzes. Wird nun durch den Zusatz eines zweiten Salzes KA' die Größe (K^+) vergrößert, so muß (A^-) abnehmen und es wird das Salz KA ausgefällt. Diese Folgerung der Dissoziationstheorie wurde von NOYES[2] quantitativ bestätigt. Tritt wider Erwarten eine Löslichkeitserhöhung ein, so findet in der Lösung die Bildung von Komplexen zwischen dem unlöslichen Salze und dem hinzugesetzten Elektrolyten statt. Beispiele hierfür sind die Auflösung von Silber- und Kupferhydroxyd in Ammoniak, von Quecksilber- und Bleijodid in Jodkalium u. a.

Der Zusatz eines Elektrolyten, der mit dem schwerlöslichen kein gemeinsames Ion besitzt, muß dessen Löslichkeit unter allen Umständen erhöhen, weil durch wechselseitigen Umsatz Gelegenheit zur Bildung neuer undissoziierter Molekeln gegeben wird. So werden sich aus dem Ionen K, A und K', A' stets die Salze KA' und $K'A$, wenn auch in kleinen Mengen, bilden.

Die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten dürfte der Theorie nach durch einen Elektrolyten nicht beeinflußt werden. Doch wird sie unter allen Umständen stark vermindert, wie ROTHMUND[3] am Thioharnstoff eingehend gezeigt hat. Der relative Betrag dieser aussalzenden Wirkung scheint im wesentlichen durch die Natur des Salzes und nicht durch die des ausgefällten Nichtelektrolyten bedingt zu sein. Auffallend ist auch, daß die Löslichkeit schwacher organischer Basen durch den Zusatz starker Basen viel mehr vermindert wird, als dies die Theorie von NERNST vorauszuberechnen gestattet.[4]

Die in der obigen Tabelle angegebenen Werte für die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe beziehen sich auf ziemlich grobkörniges Material als Bodenkörper. Sehr fein gemahlene Teilchen besitzen eine größere Löslichkeit als die größeren. Infolge der Oberflächenspannung haben alle kleinen Teilchen das Bestreben, sich zu größeren zusammenzuballen; sie sind daher im Verhältnis zu diesen instabil und müssen demnach eine größere Löslichkeit besitzen. Dieser Satz von der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Oberflächengröße des Bodenkörpers ist von OSTWALD ausgesprochen und von HULETT[5] am Calcium- und Baryumsulfat bewiesen worden. Ist der Durchmesser der Teilchen größer als 1,9 μ, so ist dieser Einfluß nicht bemerkbar und die Löslichkeit des $CaSO_4$ beträgt bei 25^0 0,01533 g Mol. im Liter. Beim Verreiben auf Teilchen vom Durchmesser von etwa 0,2 μ steigt die Löslichkeit auf 0,01869 Mol. Aus demselben Grunde ist das gelbe Quecksilberoxyd löslicher als das rote.[6]

Für die gemeinsame Löslichkeit zweier Elektrolyte in einer Lösung sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden, nämlich: 1. die beiden Salzen haben ein gemeinsames Ion, und 2. sie haben kein gemeinsames Ion.

1.[7] Nach dem NERNSTschen Prinzip wird die Löslichkeit des Salzes KA durch

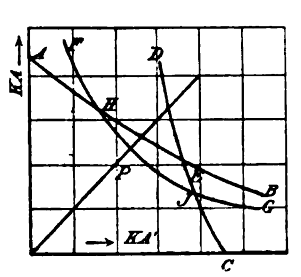
---

[1] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 372. 1889. — [2] A. A. NOYES, ibid. **6.** 241. 1890. — [3] V. ROTHMUND, ibid. **33.** 401. 1900. — [4] O. SACKUR, Ber. **35.** 1242. 1902. — [5] G. A. HULETT, Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 385. 1901. — [6] Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 495. 1900. — [7] J. H. VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897; vgl. besonders die Umwandlungen des Karnallits; J. H. VAN'T HOFF u. W. MEYERHOFFER, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 64. 1899.

Digitized by Google

den Zusatz von KA' vermindert. Seine Löslichkeit wird in dem Diagramm Figur 157 bei konstanter Temperatur durch die Kurve AB dargestellt werden, die des Salzes KA' aus demselben Grunde entsprechend durch die Kurve DC. Im Schnittpunkte E ist Sättigung an beiden Salzen eingetreten. Bilden die beiden Salze ein Doppelsalz, wie z. B. K_2SO_4 und $MgSO_4$ den Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, so wird die Löslichkeit des Doppelsalzes in reinem Wasser durch einen Punkt der Winkelhalbierenden OP gegeben sein. Die Löslichkeit des Doppelsalzes wird nun ebenfalls durch den Zusatz eines der Einzelsalze erniedrigt. Sie wird daher beim Zusatz wachsender Mengen von KA durch den Kurvenzug PF und beim Zusatz von KA' durch PG dargestellt werden. Die Schnittpunkte H und J mit den Löslichkeitslinien AB und CD bezeichnen die Punkte, an denen die Lösung an Doppelsalz und an einer Komponente gesättigt ist.

Das ebene Diagramm gilt für eine konstante Temperatur. Trägt man als dritte Koordinatenachse die Temperatur auf, so erhält mag eine Raumfigur, welche über die Löslichkeits- und Beständigkeitsgrenzen des Doppelsalzes Aufschluß gibt. Da die Lagen der einzelnen Kurven sich mit steigender oder fallender Temperatur verschieben, erhält man eine Temperatur, bei der sich die drei Löslichkeitskurven AB, CD und FG in einem Punkte schneiden. An ihm ist also die Lösung gleichzeitig an Doppelsalz und den beiden Einzelsalzen gesättigt. Die drei Bodenkörper stehen daher auch untereinander im Gleichgewicht, die betreffende Temperatur ist der Umwandlungspunkt des Doppelsalzes. Schneidet die Doppelsalzkurve die Löslichkeitskurven der Einzelsalze jenseits des Schnittpunktes E, so ist eine an Doppelsalz gesättigte Lösung an den Einzelsalzen übersättigt, d. h. das Doppelsalz ist mit Wasser nicht beständig, sondern zersetzt sich unter Abscheidung einer Komponente, bis deren Löslichkeitskurve erreicht ist.



Figur 157.

Längs jedes Linienzuges besteht das System aus drei Phasen, nämlich Dampf, Lösung und einem Bodenkörper; da es sich aus drei unabhängigen Bestandteilen, aus Wasser und den beiden Einzelsalzen, aufbauen läßt, kann man nach der Phasenregel zwei Zustandsgrößen willkürlich verändern, die Temperatur und die Konzentration eines Bestandteils. An jedem Schnittpunkte tritt ein neuer Bodenkörper auf, und deshalb sind an ihm die Konzentrationen aller Stoffe bei gegebener Temperatur festgelegt. Am Schnittpunkte der drei Löslichkeitslinien treten drei Bodenkörper auf, das System besitzt daher keine Freiheit mehr.

2. Auch die Löslichkeitsverhältnisse zweier Salze ohne gemeinsames Ion lassen sich am besten mit Hilfe der Phasenlehre und einer graphischen Darstellung übersehen. Die Salze KA und $K'A'$ können sich umsetzen zu den Salzen $K'A$ und KA'; das System läßt sich aus vier unabhängigen Bestandteilen, nämlich Wasser und drei von diesen Salzen aufbauen. Daher ist gleichzeitige Sättigung an allen vier Stoffen, also das Auftreten von sechs Phasen nur bei einer einzigen Temperatur möglich. Daher sind nach van't Hoff[1] im allgemeinen nicht beide Salzpaare — $KA + K'A'$ und $K'A + KA'$ —, die man mit Meyerhoffer[2] zweckmäßig als „reziprok" bezeichnet, neben ihren gesättigten Lösungen beständig, sondern nur das eine Salzpaar ist stabil und das andere muß sich in dieses umwandeln. Viel verwickelter gestalten sich die Löslichkeitsverhältnisse, wenn zwei von diesen vier Salzen zur Doppelsalzbildung befähigt sind, und zwar kann diese nicht nur zwischen den beiden Salzpaaren mit je einem gemeinsamen Ion, sondern auch

[1] J. H. van't Hoff, Études de dynamique chimique 1884. p. 145. — [2] W. Meyerhoffer, Wien. Akad. Ber. Math. Naturw. Kl. (2) **104**. Dez. 1895.

Digitized by Google

zwischen zwei Salzen mit vier verschiedenen Ionen eintreten. Ein solches System ist von LÖWENHERZ[1] untersucht worden, nämlich das System Kaliumsulfat—Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid—Magnesiumsulfat. Diese vier Salze bilden die Doppelsalze Schönit ($MgSO_4K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$), Karnallit ($MgCl_2KCl \cdot 6\,H_2O$) und Kainit $MgSO_4KCl \cdot 3\,H_2O$. Das Beständigkeitsgebiet derartiger Verbindungen läßt sich ebenfalls mit Hilfe einer geeigneten Raumfigur übersehen. Derartige Umwandlungen sind besonders von VAN'T HOFF und MEYERHOFFER studiert worden, auf deren Veröffentlichungen hingewiesen sei.[2] Alle diese Untersuchungen zeigen, wie wertvoll das Studium der Löslichkeitserscheinungen zur Kenntnis chemischer Gleichgewichte und daher zur Bestimmung von Affinitätskräften ist.

Die Geschwindigkeit der Auflösung eines festen Stoffes in seiner Lösung ist nach NOYES und WHITNEY[3] proportional der Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der jeweiligen Konzentration der Lösung, aber nur unter vergleichbaren Bedingungen, d. h. gleicher Oberfläche des festen Stoffes und gleicher Rührung der Lösung. Zur Erklärung dieser Tatsache kann man annehmen, daß sich unmittelbar an der Oberfläche momentan die Sättigung einstellt und daß die Geschwindigkeit der Auflösung bedingt ist durch die Geschwindigkeit, mit der der gelöste Stoff von der Oberfläche fort in die Lösung hineindiffundiert. Wird die Lösung gerührt, so hat sie überall die gleiche Konzentration c, nur an der Oberfläche des festen Stoffes haftet eine durch Adhäsion festgehaltene ruhende Schicht von der Dicke δ, in welcher die Diffusion von der Sättigungskonzentration C zur Konzentration c stattfindet. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist demnach gleich der Diffusionsgeschwindigkeit in dieser Schicht

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta}(C - c) \quad ,$$

wenn D den Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffes bedeutet. Die Dicke δ nimmt mit wachsender Rührgeschwindigkeit ab, und zwar ungefähr für alle Stoffe proportional deren 0,6ten Potenz. Diese Auffassung ist durch die Versuche von BRUNER und TOLLOCZKO[4], DRUCKER[5] und E. BRUNNER[6] an Benzoesäure und anderen Stoffen bestätigt worden. Die Gleichung gilt nicht, wenn der Auflösung eine langsam verlaufende chemische Reaktion vorhergeht, etwa eine Hydratation oder Hydrolyse, wie z. B. bei der Auflösung der arsenigen Säure[7], des Milchzuckers[8] oder des Glases.[9]

Ein Zusammenhang der Löslichkeit besteht auch mit der Schmelzwärme, wie WALKER[10] nachgewiesen hat. Aus thermodynamischen Gründen muß nämlich die Löslichkeit einer Substanz beim Schmelzpunkt für die feste und flüssige Phase gleich sein, da anderen Falles Diffusion von der gehaltreicheren zur ärmeren Lösung und dadurch eine Vermehrung der Phase mit geringerer Löslichkeit unter gleichzeitigem freiwilligen Auftreten von Temperaturdifferenzen vermöge der Lösungswärme erfolgen müßte, was dem zweiten Hauptsatz zuwiderläuft. Ebenso haben geschmolzene und feste Substanz beim Schmelzpunkt gleichen Dampfdruck, wie hier Lösungsdruck und da die mechanische Wärmetheorie beweist, daß der Winkel, in dem die Dampfdruckkurven fester und flüssiger Substanz sich beim Schmelzpunkt schneiden, von der Schmelzwärme abhängt, so muß dies auch der Winkel der Löslichkeits- (Lösungsdruck-) Kurven analog tun.

---

[1] LÖWENHERZ, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 459. 1894. — [2] J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen **1**; ferner: Die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905. — [3] A. NOYES u. WHITNEY, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 689. 1897; Journ. Amer. Chem. Soc. **19.** 920. 1897. — [4] L. BRUNER u. ST. TOLLOCZKO, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 314. 1902; **35.** 23. 1903. — [5] K. DRUCKER, ibid. **29.** 459. 1902. — [6] E. BRUNNER, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 57. 1904. — [7] K. DRUCKER, ibid. **36.** 173. 1903. L. BRUNER u. ST. TOLLOCZKO, Ztschr. f. anorg. Chem. **37.** 455. 1903. — [8] HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1065. 1903. — [9] HABER u. SCHWENKE, Z. f. Elektroch. **10.** 143. 1904. — [10] J. WALKER, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 193. 1890.

Digitized by Google

Es gelte zunächst für die feste Substanz die obige Gleichung:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\varrho}{R T^2} d T \quad ,$$

welche integriert und mit T multipliziert ergibt:

$$T \ln p = -\frac{\varrho}{R} + \left(\ln p_0 + \frac{\varrho}{R T_0}\right) T \quad ,$$

unter der Voraussetzung, daß ϱ nicht von T abhängt. T_0 sei die Schmelztemperatur des festen Körpers und p_0 sein Lösungsdruck = osmotischer Druck in der bei T_0 gesättigten Lösung. Für den flüssigen Körper gestaltet sich die Gleichung ganz analog, nur ist hier die Lösungswärme ϱ um die Schmelzwärme λ (pro Molekel) zu vermehren, also

$$T \ln p' = -\frac{\varrho + \lambda}{R} + \left(\ln p_0 + \frac{\varrho + \lambda}{R T_0}\right) T \quad .$$

Die Kurven für $T \ln p$ und $T \ln p'$ sind demnach gerade Linien mit der Neigung

$$\ln p_0 + \frac{\varrho}{R T_0} = \alpha$$

und

$$\ln p_0 + \frac{\varrho + \lambda}{R T_0} = \alpha'$$

gegen die T-Achse. Daraus ergibt sich

$$\lambda = R T_0 (\alpha' - \alpha) \quad .$$

α und α' lassen sich aus Versuchen bestimmen. WALKER bestimmte so aus der Löslichkeit in Wasser die Schmelzwärme des p-Toluidins (Schmelzpunkt 44°) zu 44,5 cal. pro Gramm statt 39 cal., wie die direkte Bestimmung ergibt. Die Schmelzwärme des Wassers ergab sich aus seiner Löslichkeit in Äther zu 77 cal. statt 80 unter der Annahme, daß die gelösten Wassermolekeln zu H_4O_2 polymerisiert seien, was manchen anderweitigen Beobachtungen entspricht.

Daß die Löslichkeit mit der Schmelztemperatur des gelösten Stoffes in Zusammenhang stehen müsse, hat bereits LAVOISIER[1] ausgesprochen und CARNELLEY[2] an der Hand eines großen statistischen Materials bewiesen. Theoretisch ist das Problem von IWAN SCHRÖDER[3] folgendermaßen behandelt worden:

Wenn s das Verhältnis der gelösten Molekeln zur Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen bedeute, so ist (nach dem RAOULT-VAN'T HOFFschen Gesetz) s proportional dem osmotischen Druck, man kann also die obige Gleichung von LE CHATELIER schreiben:

$$\frac{dp}{p} = \frac{ds}{s} = \frac{\varrho}{R T^2} d T$$

oder ihr Integral: $\ln s = \varrho / R T + C$, wenn ϱ unabhängig von T ist. Die Integrationskonstante läßt sich folgendermaßen ermitteln. Steigert man T mehr und mehr, so wird die Konzentration immer größer und beim Schmelzpunkt T_0 wird

[1] LAVOISIER, Traité élem. de chimie, 2. Partie III. 104. 1793. — [2] CARNELLEY, Phil. Mag. (5) 13. 180. — [3] IW. SCHRÖDER, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 449. 1893.

Digitized by Google

sie $= 1$, wenn nämlich der flüssige Körper mit dem Lösungsmittel in allen Verhältnissen mischbar ist. Dann ist aber ϱ offenbar identisch mit der Schmelzwärme λ geworden. Es ist also

$$C + \frac{\lambda}{R T_0} = \ln 1 = 0 = \frac{\varrho}{R T_0} + C \quad ,$$

also:

$$C = - \frac{\varrho}{R T_0} = - \frac{\lambda}{R T_0} \quad ,$$

es wird also

$$\ln s = \frac{\varrho}{R T} - \frac{\lambda}{R T_0} \quad .$$

Setzt man mit SCHRÖDER den Fall, daß ϱ gleich λ, so wird

$$\ln s = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right) \quad .$$

Für eine Anzahl organischer Stoffe, bei denen λ annähernd gleich ϱ war, fand sich denn auch der Formel entsprechend $\ln s$ nur von der Differenz $T_0 - T$, also nicht vom Lösungsmittel abhängig. Dieser Befund ist jedoch nur als ein durch die Einfachheit der Bedingung $\lambda = \varrho$ ausgezeichneter Grenzfall zu betrachten, der ausgedehntere Gültigkeit nicht besitzen kann.

Digitized by Google

Kritischer Zustand der Flüssigkeiten und Dämpfe.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

I. Allgemeines über gesättigte Dämpfe.

1. Wenn eine Flüssigkeit frei ist, d. h. unter dem Drucke der Atmosphäre sich befindet und wenn ihr Wärme zugeführt wird, so steigt ihre Temperatur und sie beginnt an der Oberfläche zu verdampfen. Hat ihre Temperatur eine bestimmte, von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschiedene, Höhe erreicht, so findet diese Verdampfung lebhaft statt, die gesamte Flüssigkeit kommt in wallende Bewegung, die Dämpfe steigen nicht bloß von der freien Oberfläche und den Wänden des Gefäßes, sondern auch aus dem Innern der Flüssigkeit auf und die Temperatur der Flüssigkeit steigt trotz weiterer Zufuhr von Wärme nicht weiter, die Flüssigkeit siedet. Man nennt diese Temperatur, die die Flüssigkeit dann besitzt, die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Drucke einer Atmosphäre oder auch schlechtweg die (normale) Siedetemperatur. Bringt man aber die Flüssigkeit in ein geschlossenes Gefäß, welches sie nicht vollständig ausfüllt und welches derart eingerichtet ist, daß man den Druck der Luft über der Flüssigkeit künstlich größer oder kleiner als den Druck einer Atmosphäre machen kann und führt man im übrigen der Flüssigkeit sowie vorher Wärme zu, so findet man, daß die Flüssigkeit bei einer ganz anderen Temperatur zum Sieden kommt.

Ist der Druck, der auf der Flüssigkeit lastet, kleiner als der einer Atmosphäre, so findet man, daß die Siedetemperatur niedriger ist als die normale, ist der Druck größer, so findet man die Siedetemperatur höher als die normale. Die Siedetemperatur einer Flüssigkeit ist also keine an sich bestimmte Größe, sondern sie hängt wesentlich ab von dem Druck, unter dem die Flüssigkeit steht. Für jeden Druck ist die Siedetemperatur eine andere. Die Dämpfe, die aus der Flüssigkeit aufsteigen, haben einen bestimmten Druck, der sich dadurch erkennen und bestimmen läßt, daß er einer Quecksilbersäule von bestimmter Höhe das Gleichgewicht hält. Je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt, desto größer ist der Druck der Dämpfe, die aus ihr aufsteigen, und das Sieden einer Flüssigkeit findet dann statt, wenn der Druck der Dämpfe gleich dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke der Atmosphäre oder einem absichtlich hergestellten höheren oder niederen Drucke ist.

2. Die Dämpfe, die mit ihrer Flüssigkeit in Berührung sind, nennt man gesättigte Dämpfe. Es hat also gesättigter Dampf bei jeder Temperatur einen bestimmten Druck, und dieser Druck steigt, wenn die Temperatur der Flüssigkeit und ihres Dampfes höher wird.

Digitized by Google

Der Druck eines gesättigten Dampfes ist ganz unabhängig von dem Volumen, welches er einnimmt, und darin unterscheidet sich ein gesättigter Dampf ganz wesentlich von einem Gase. Ein Gas besitzt, wenn es ein größeres Volumen einnimmt, bei gleichbleibender Temperatur einen kleineren Druck. Gesättigter Dampf aber besitzt (bei einer und derselben Temperatur), ob er ein größeres oder kleineres Volumen einnimmt, immer denselben Druck. Das beruht darauf, daß, wenn dem Dampfe ein größerer Raum zur Verfügung steht, sofort aus der Flüssigkeit eine neue Menge verdampft, oder wenn der Raum verkleinert wird, sofort eine Menge Dampf sich niederschlägt, bis der Druck des gesättigten Dampfes wieder derselbe wird, wie vorher — einzig und allein abhängig von der Temperatur. — Der eben erwähnte Unterschied zwischen einem Gase und gesättigten Dampfe ist daher zum Teil nur ein scheinbarer. Eine bestimmte unveränderliche Masse (Gewichtsmenge) Gas hat zwar bei größerem Volumen kleineren Druck. Der gesättigte Dampf aber besteht bei größerem Volumen nicht aus derselben Masse (Gewichtsmenge) Dampf, sondern aus einer größeren, und bei kleinerem Volumen aus kleinerer Masse (Gewichtsmenge). Man kann natürlich auch bei einem Gase bewirken, daß es bei jedem Volumen, das es einnimmt, bei gleicher Temperatur denselben Druck besitzt, wenn man eben die Masse des Gases so verändert, daß sie stets proportional dem Volumen ist. Das geschieht nun eben bei einem gesättigten Dampfe selbsttätig.

3. Der gesättigte Dampf hat ferner bei jeder Temperatur ein bestimmtes spezifisches Volumen, worunter man dasjenige Volumen versteht, welches die Masseneinheit (1 g) des Dampfes einnimmt. Dieses spezifische Volumen s ist also gleich dem gesamten Volumen V des Dampfes, dividiert durch seine Gesamtmasse M also

$$s = \frac{V}{M} \quad .$$

Der reziproke Wert des spezifischen Volumens ist die absolute Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes

$$\delta = \frac{M}{V} \quad .$$

Das spezifische Volumen s, sowie die Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes sind nun auch abhängig von der Temperatur, und es ist Aufgabe der experimentellen Untersuchung, diese Abhängigkeit zu bestimmen. Wenn der gesättigte Dampf dem Mariotteschen Gesetz genügte, so müßten das spezifische Volumen s und der Druck des gesättigten Dampfes P in der Beziehung stehen, daß

$$Ps = P's'$$

wäre, wo P, s sich auf eine Temperatur, P', s' sich auf eine andere Temperatur beziehen. Diese Gleichung zeigt sich im allgemeinen nicht bestätigt, vielmehr sind die Abweichungen von ihr von derselben Größe wie die Abweichungen der Gase vom Mariotteschen Gesetz, und diese Abweichungen wachsen natürlich mit höherem Drucke.

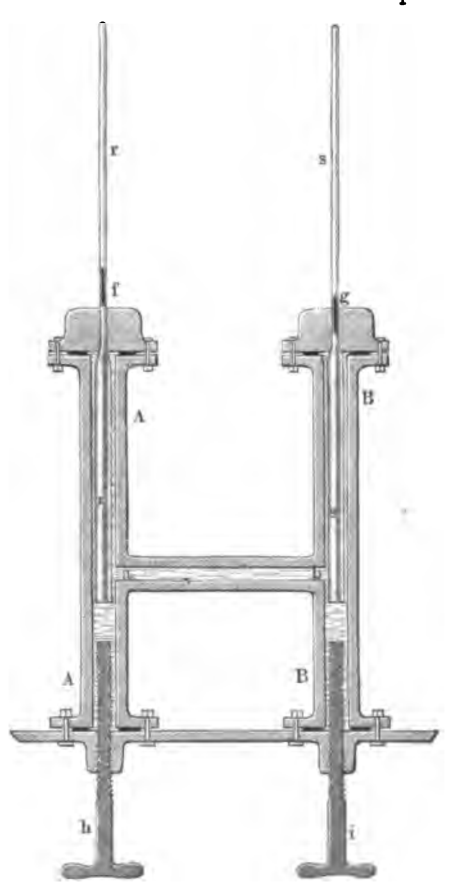
4. Wenn man gesättigten Dampf von seiner Flüssigkeit trennt und ihm nun ein größeres Volumen gibt als er hatte, so muß jetzt der Druck des Dampfes sinken. Denn es kann eben nicht mehr Flüssigkeit verdampfen, um den Druck konstant zu erhalten. Der Dampf ist dann ungesättigt und man sieht, daß ungesättigter Dampf bei derselben Temperatur immer einen kleineren oder höchstens gleichen Druck ausübt, wie gesättigter. Komprimiert man umgekehrt ungesättigten Dampf, so steigt sein Druck, aber er kann nicht weiter steigen, als bis zu dem Werte, den der Druck des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur hat. Sowie dieser Druck erreicht ist und das Volumen weiter verkleinert wird, schlägt sich

Digitized by Google

der Dampf als Flüssigkeit in Tropfen nieder. Man sieht, daß, wenn man Dampf im ungesättigten und gesättigten Zustand bei gleicher Temperatur zugleich ins Auge faßt, daß dann der größte Druck, den der Dampf überhaupt annehmen oder ausüben kann, der Druck des gesättigten Dampfes ist. Man bezeichnet diesen daher auch als den **Maximaldruck** oder die **Maximalspannung** des Dampfes bei der bestimmten Temperatur. So lange ein Dampf noch ungesättigt ist, also seine Maximalspannung nicht erreicht hat, verhält er sich wie ein Gas insofern, als sein Druck sich mit dem Volumen und der Temperatur zugleich ändert. Erst gesättigter Dampf hat einen Druck, der nur abhängt von der Temperatur, nicht vom Volumen.

II. Kritischer Zustand.

5. Wenn man so für eine Flüssigkeit den Druck ihres gesättigten Dampfes für immer höhere und höhere Temperaturen bestimmt, so kommt man schließlich, wie zuerst Cagniard de la Tour durch eine unerwartete Entdeckung gezeigt hat, bei jeder Flüssigkeit zu einer bestimmten Grenze, bei der die Möglichkeit dieser Bestimmung aufhört.



Figur 158.

Cagniard de la Tour[1] brachte nämlich Flüssigkeiten in eine Röhre, die er an beiden Enden zuschmolz, und ließ die Röhre von der Flüssigkeit nur zum Teil einnehmen. Als er die Röhre erhitzte, kam die Flüssigkeit von selbst unter stets höheren Druck, den Druck ihres gesättigten Dampfes. Es blieb aber immer eine scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehen, ein **Meniskus**, welcher anzeigte, wieviel von dem ganzen Volumen von der Flüssigkeit, wieviel von ihrem Dampfe eingenommen war. Als er jedoch die Röhre höher erhitzte, verschwand plötzlich bei einer gewissen Temperatur der Meniskus, die Flüssigkeit ließ sich von dem Dampf nicht mehr unterscheiden, es war vielmehr die ganze Röhre von einer homogenen Masse ausgefüllt. Dies zeigte sich beim **Äther** bei der Temperatur 200°, beim **Alkohol** bei der Temperatur 259°, beim **Schwefelkohlenstoff** bei der Temperatur 275° und beim **Wasser** bei der Temperatur 362°. Cagniard de la Tour schloß daraus, daß die Flüssigkeit bei dieser Temperatur in einen neuen Zustand geraten sei, den man nach ihm den Cagniard de la Tourschen Zustand genannt hat. Sobald man die Röhre wieder abkühlt, erscheint der Meniskus wieder an der früheren Stelle.

[1] Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. (2) **21**. 127. 1822; **22**. 140. 1823.

Digitized by Google

6. Diese Beobachtung von CAGNIARD DE LA TOUR, die von DRION[1] auch bei Chloräthyl und schwefliger Säure gemacht wurde, bei 110° und 240°, erfuhr eine wesentliche Aufklärung durch die Versuche, welche ANDREWS[2] 1869 mit der Kohlensäure anstellte. Nachdem schon THILORIER[3] gezeigt hatte, daß flüssige Kohlensäure zwischen 0° und 20° sich viermal so stark ausdehnt, wie gasförmige Kohlensäure zwischen denselben Temperaturen, unternahm ANDREWS eine sorgfältige Untersuchung der Abhängigkeit des Volumens vom Druck bei gasförmiger und flüssiger Kohlensäure und zwar bei verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen, d. h. er bestimmte die Isothermen der Kohlensäure im gasförmigen und flüssigen Zustand. Sein Apparat ist in Figur 158 in der Hauptsache dargestellt. In einer oben geschlossenen kapillaren Röhre r befindet sich die Kohlensäure, in der anderen s Luft, deren Zusammendrückung als Maß für den Druck dient. Die Kapillaren setzen sich unten fort in Erweiterungen und gehen durch die Flanschen in zwei starke Kupferrohre, A und B, welche durch eine Röhre ab miteinander verbunden sind. Durch den Druck von Wasser, welches unten in AB sich befindet und durch die Schrauben h, i gepreßt wird, wird vermittels der Quecksilberfaden f und g einerseits die Kohlensäure, andererseits die Luft zusammengepreßt. Das Volumen der kapillaren Röhren ist genau ausgemessen. Man hat so, indem man das ganze System auf konstanter Temperatur hält und für die Luft das MARIOTTEsche Gesetz als gültig annimmt (bezw. die Abweichungen davon in Rechnung zieht), die Drucke und indem man das Volumen bei r mißt, das entsprechende Volumen der Kohlensäure. Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen ist von ANDREWS auch graphisch gegeben worden. Er experimentierte bei den Temperaturen 17,1°, 21,5°, 31,1°, 32,5°, 33,5°, 48,1° und fand den in Figur 159 gezeichneten Verlauf. Betrachten wir z. B. die Isotherme von 21,5°. Indem man den Druck allmählich steigen läßt, nimmt das Volumen der gasförmigen Kohlensäure ständig ab, wie es der rechte Zweig der Kurve zeigt. Sobald der Druck so groß geworden ist, daß er gleich dem Drucke P des gesättigten Dampfes von Kohlensäure für diese Temperatur ist (ca. 60 Atmosphären), beginnt der Dampf sich zu kondensieren, das Volumen des Systems nimmt rasch ab, während der Druck konstant bleibt. Das dauert so lange, bis die ganze angewendete Menge Kohlensäure flüssig geworden ist. Steigert man den Druck dann weiter, dann nimmt das Volumen der flüssigen Kohlensäure nur noch sehr wenig ab, man hat den linken Teil der Kurve. Der geradlinige Teil in der Mitte der unteren Kurven gibt also die Volumenabnahme während der Verflüssigung bei konstantem Druck. Dieser geradlinige Teil wird bei höheren Temperaturen immer kleiner und verschwindet endlich vollständig. Bei 33,5° findet ein vollkommen kontinuierlicher Übergang der Volumina vom gasförmigen zum flüssigen Teil statt.

7. Diejenige Isotherme, bei welcher der geradlinige Teil gerade verschwunden ist, bezeichnete ANDREWS als die kritische Isotherme. Die ihr entsprechende Temperatur als die kritische Temperatur. Er nahm an, und alle späteren Beobachter nahmen ohne weiteres dasselbe an, daß die kritische Temperatur zugleich diejenige ist, bei welcher in der CAGNIARD DE LA TOURschen Röhre der Meniskus verschwindet. In der Tat liegen die auf die eine oder die andere Weise bestimmten Temperaturen nahe beieinander. Ob sie zusammenfallen, ist eine Frage, die weiter unten erörtert werden wird.

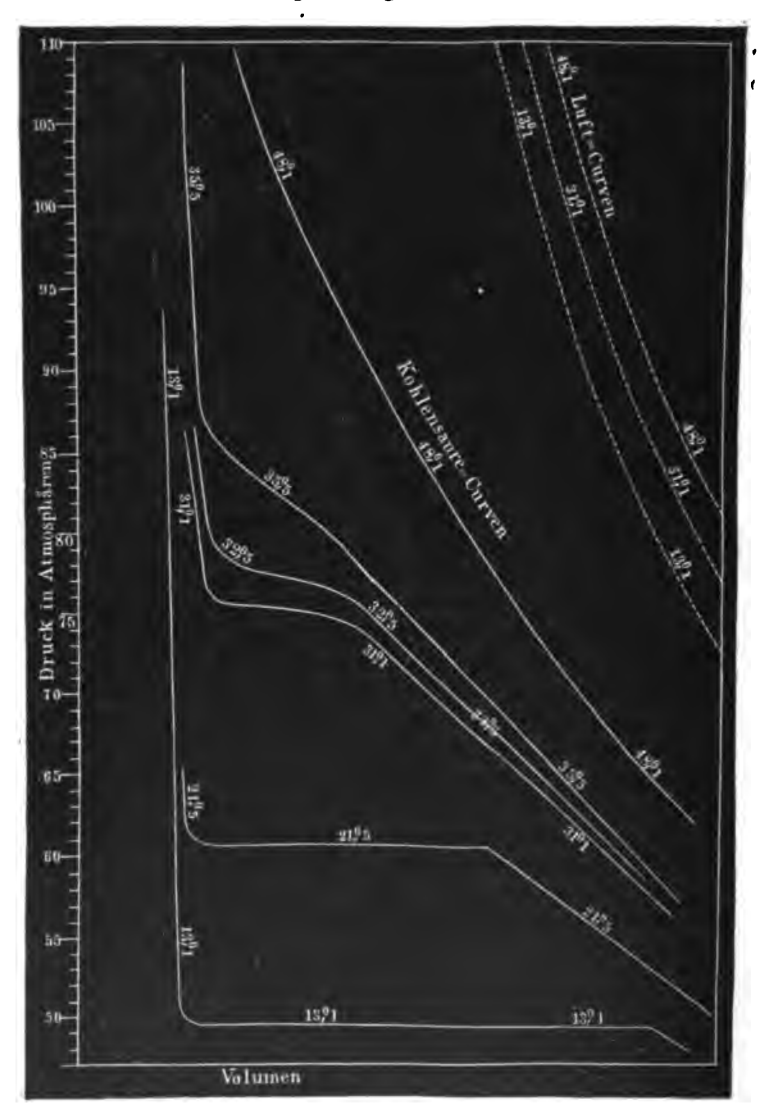
Die kritische Temperatur ist nun nach ANDREWS diejenige Grenztemperatur, bei welcher ein Unterschied zwischen dem gasförmigen Zustand und dem dampf-

---

[1] CH. DRION, Ann. chim. phys. (3) **56**. 5. 1859. — [2] TH. ANDREWS, Phil. Trans. **159**. II. 583. 1869; POGG. Ann. Erg.-Bd. **5**. 64. 1871; ferner: Phil. Trans. **166**. 411. 1870; **178**. A. 45. 1887. Die Abhandlungen von ANDREWS sind neu herausgegeben von A. v. OETTINGEN u. K. TSURUTA in OSTWALDS Klassikern der exakten Wissenschaft, Nr. 132. Leipzig. W. Engelmann. — [3] THILORIER, Ann. Chim. Phys. (2) **40**. 427. 1835.

Digitized by Google

förmigen eintritt. Unterhalb der kritischen Temperatur kann gasförmige Materie durch genügende Erhöhung des Druckes stets verflüssigt werden, so daß eine direkte fortschreitende Kondensation sichtbar ist. Bei diesen Temperaturen wird also die gasförmige Substanz zweckmäßig als Dampf bezeichnet. Oberhalb der kritischen Temperatur läßt sich aber eine gasförmige Substanz durch noch so hohe Drucke



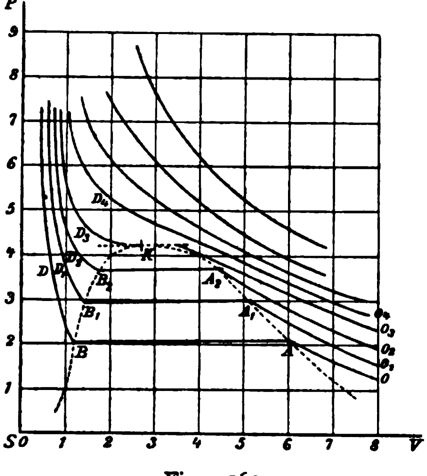
Figur 159.

nicht fortschreitend kondensieren. Die Substanz behält immer ihr homogenes Aussehen und Verhalten, sie ist und bleibt ein Gas. Es ist in diesen Sätzen absichtlich immer von einer fortschreitenden Kondensation, von fortschreitender Verflüssigung bei Erhöhung des Druckes und Verkleinerung des Volumens gesprochen. Denn es gibt noch eine andere Art der Verflüssigung, die kontinuierliche, bei welcher aber die Substanz in ihrer ganzen Masse aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeführt wird, ohne daß je eine partielle Kondensation, eine fortschreitende Kondensation stattfindet (s. unten).

Digitized by Google

Den kritischen Zustand fand ANDREWS nicht bloß bei der Kohlensäure, sondern auch bei Stickoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak, Äther, Schwefelkohlenstoff, und schloß daraus, daß es eine allgemeine Eigenschaft der Flüssigkeiten sei, einen solchen kritischen Zustand zu besitzen.

8. In dem Isothermendiagramm (Figur 160) stellen die Punkte A, A_1, A_2 die Volumina des gesättigten Dampfes, die Punkte B, B_1, B_2 die Volumina der Flüssigkeit dar. Die Verbindungskurven dieser beiden Punktreihen, die rechte und die linke Grenzkurve gehen ineinander über gerade auf der kritischen Isotherme O_3, wo diese einen Inflexionspunkt hat, bei K. Am Punkte K hat die Substanz einen ganz bestimmten Druck π, ein ganz bestimmtes Volumen φ und eine ganz bestimmte Temperatur ϑ. Man bezeichnet den Punkt K als den kritischen Punkt der Substanz, er ist charakterisiert durch π, ϑ, φ, die man als kritischen Druck, kritische Temperatur, kritisches Volumen, zusammen als die kritischen Bestimmungsstücke bezeichnet.



Figur 160.

9. Auch ohne Benutzung des Diagramms kann man die kritischen Bestimmungsstücke definieren. Dämpfe können nämlich, wie gesagt, oberhalb der kritischen Temperatur nicht mehr existieren. Sobald die Temperatur über die kritische gestiegen ist, ist der Dampf kein Dampf mehr, er hat die Eigenschaft der fortschreitenden Kondensation bei genügend hohem Drucke und Verkleinerung des Volumens verloren. Da nun gesättigte Dämpfe immer den höchsten Druck bei der betreffenden Temperatur besitzen, so folgt daraus, daß der Druck eines gesättigten Dampfes bei steigender Temperatur nicht immer weiter steigen kann, sondern nur bis zu einer Grenze. Der allerhöchste Druck, den gesättigter Dampf annehmen kann, ist derjenige, den er bei der kritischen Temperatur besitzt. Denn darüber hinaus gibt es keinen gesättigten Dampf mehr. Diesen höchsten Druck gesättigten Dampfes nennt man den kritischen Druck. Der kritische Druck ist der Druck gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur. Da diejenige Temperatur, bei welcher der gesättigte Dampf einen bestimmten Druck besitzt, auch als die dem Drucke entsprechende Siedetemperatur bezeichnet wird, so folgt, daß die Siedetemperatur, die dem kritischen Drucke entspricht, die kritische Temperatur ist. Eine höhere Siedetemperatur als diese kann aber eine Flüssigkeit nicht besitzen. Denn oberhalb derselben gibt es ja keine Flüssigkeit mehr. Deshalb bezeichnet man nach MENDELEJEFF die kritische Temperatur auch als die absolute Siedetemperatur.[1]

10. Wenn man ferner untersucht, welches Volumen die Masseneinheit gesättigten Dampfes (etwa 1 g) bei verschiedenen Temperaturen (also auch Drucken) annimmt, so findet man, daß dieses Volumen stetig abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Das Volumen (etwa in Kubikzentimetern), welches die Masseneinheit (1 g) einnimmt, bezeichnet man, wie erwähnt, als das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes s. Es nimmt also s mit wachsender Temperatur

---

[1] Das Verhältnis der kritischen Temperatur ϑ zum kritischen Druck π bezeichnete GUYE als kritischen Koeffizienten $k = \vartheta/\pi$ und bringt ihn in Beziehung zur Molekularrefraktion; vgl. PH. A. GUYE, Arch. de Gèn. (3) **23**. 197. 1890; s. E. HEILBORN, ibid. (3) **26**. 9. 127. 1891; Beibl. **16**. 410.

Digitized by Google

immer ab und den kleinsten Wert erlangt s für die kritische Temperatur. Dort ist der gesättigte Dampf am meisten zusammengedrückt. Man bezeichnet das spezifische Volumen gesättigten Dampfes einer Substanz bei der kritischen Temperatur (und daher beim kritischen Druck) als das kritische Volumen φ. Untersucht man nicht das Volumen, welches 1 g des Dampfes der Substanz einnimmt, sondern das Volumen, welches das Molekulargewicht (1 Grammolekül) einnimmt, untersucht man also das Molekularvolumen, so findet man ebenso, daß gesättigter Dampf ein um so kleineres Molekularvolumen besitzt, je höher die Temperatur ist und daß das kleinste Molekularvolumen der Substanz im gesättigten Dampfzustand bei der kritischen Temperatur vorhanden ist. Man bezeichnet dieses als das kritische Molekularvolumen. Ursprünglich ist das spezifische Volumen s eines gesättigten Dampfes, also auch das kritische Volumen φ in Kubikzentimeter pro 1 g Substanz ausgedrückt. Man kann aber auch — und tut dies oft — es so ausdrücken, daß man als Einheit des Volumens nicht 1 ccm, sondern dasjenige Volumen nimmt, welches derselbe Dampf (ungesättigt) bei 0^0 und 1 Atm. Druck einnimmt, wenn wieder 1 g zugrunde gelegt wird.

Der reziproke Wert des spezifischen Volumens gesättigter Dämpfe ist die Dichte δ (bezogen auf Wasser). Diese nimmt mit steigender Temperatur fortwährend zu. Die Dichte gesättigten Dampfes ist also am größten bei der kritischen Temperatur, sie heißt dort die kritische Dichte. Da man die Dichten der gasförmigen Körper gewöhnlich nicht auf Wasser, sondern auf Luft oder Wasserstoff als Einheit bezieht (Dampfdichte eines Dampfes von bestimmtem Druck, Volumen und bestimmter Temperatur), ist das Verhältnis der Masse des in diesem Volumen enthaltenen Dampfes zu der Masse der Luft (oder des Wasserstoffes), welche in demselben Volumen bei demselben Druck und derselben Temperatur enthalten wären), so kann man aus der absoluten Dichte δ des gesättigten Dampfes leicht die Dampfdichte l (bezogen auf Luft) oder λ (bezogen auf H) berechnen.

Während das spezifische Volumen s des gesättigten Dampfes fortwährend abnimmt bei steigender Temperatur, nimmt umgekehrt das spezifische Volumen σ der Flüssigkeit, welche unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes steht, fortwährend zu mit steigender Temperatur, da die Ausdehnung, welche die Flüssigkeit durch Erhöhung der Temperatur erfährt, weit größer ist, als die Kompression, welche sie durch die Erhöhung des Druckes erfährt. Bei der kritischen Temperatur wird σ gleich s. Flüssigkeit und Dampf werden am kritischen Punkt identisch.

Es müssen also auch die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bei der kritischen Temperatur einander gleich sein.

Die Verdampfungswärme einer Substanz, die bei wachsender Temperatur stets abnimmt, muß bei der kritischen Temperatur gleich null werden, wie sich aus der CLAPEYRON-CLAUSIUSschen Gleichung

$$\varrho = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma)$$

ergibt, da bei der kritischen Temperatur $s = \sigma$ ist.

11. Aus dem Vorhandensein der kritischen Eigenschaften hat VAN DER WAALS[1] geschlossen, daß die Eigenschaften der Gase und die der Flüssigkeiten kontinuierlich ineinander übergehen. In der Tat kann man ein Gas vollständig zu einer Flüssigkeit verdichten, ohne jemals einen Tropfen zu kondensieren. Bringt man nämlich das Gas zuerst auf eine Temperatur, welche oberhalb der kritischen ist und setzt es dort einem starken Drucke aus, so bleibt das Gas

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kotinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes. 2. Aufl. Leipzig 1899.

Digitized by Google

immer Gas, da es eben oberhalb der kritischen Temperatur ist. Ist der angewendete Druck groß genug, und kühlt man nun die Substanz (verdichtetes Gas) unter diesem Druck ab bis unter die kritische Temperatur, so ist aus der Substanz zweifellos eine Flüssigkeit geworden, ohne daß sich je ein Tropfen kondensiert hat. Ebenso kann man umgekehrt eine Flüssigkeit in ein Gas verwandeln, ohne je einen Tropfen Flüssigkeit zu verdampfen.

Durch diese Auffassung kam VAN DER WAALS dazu, seine Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

welche zunächst für ein Gas die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz darstellen sollte, als auch für die Flüssigkeit als gültig zu betrachten. Die durch diese Gleichung dargestellten Kurven für $T =$ const entsprechen den Isothermen von ANDREWS oberhalb der kritischen Temperatur unmittelbar. Unterhalb der kritischen Temperatur entsprechen sie ihnen zum Teil, insofern sie wohl den Zustand der ungesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit, aber nicht den Zustand der Verdampfung selbst angeben (siehe oben p. 654). Aus den Konstanten a und b lassen sich direkt die kritischen Konstanten, die absolute kritische Temperatur ϑ, der kritische Druck π, das kritische Volumen φ bestimmen und umgekehrt. Es wird nämlich

$$\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb} \quad , \qquad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b} \quad , \qquad \varphi = 3b \quad ,$$

wie oben p. 654 entwickelt wurde.

III. Einwände gegen die Auffassung der kritischen Erscheinungen durch Andrews und van der Waals.

12. Die Auffassung von ANDREWS und VAN DER WAALS über die kritische Temperatur als Grenztemperatur ist aber vielfach bezweifelt worden und wird es heute noch.

Insbesondere ist zunächst das Auftreten und Verschwinden des Meniskus scheinbar einfach erklärt worden. JAMIN[1] erinnert daran, daß, wie oben erwähnt, bei steigender Temperatur die Dichte der Flüssigkeit stets abnimmt, die Dichte des Dampfes stets zunimmt. Der Meniskus bildet sich nur durch die Differenz der Dichten der beiden aneinander grenzenden Flüssigkeiten. Folglich zeigt das Verschwinden des Meniskus nur die Gleichheit der Dichten an, gibt aber kein Anzeichen eines besonderen Zustands der Materie, oder einer in der Natur der Substanz liegenden Grenzeigentümlichkeit. Diese auf den ersten Blick sehr bestechende Auffassung ist aber falsch. Denn danach müßte, wie CAILLETET und COLARDEAU[2] ausführen, bei weiterer Zunahme des Druckes die Flüssigkeit oben in dem Rohre, der Dampf unten erscheinen, was niemals beobachtet wurde. Die Einwände von WROBLEWSKI[3] gegen die ANDREWSsche Auffassung sind nichts weniger als stichhaltig, wie STOLETOW[4] in einer interessanten kritischen Arbeit ausführlich gezeigt hat.

13. Beachtenswerte Einwände[5] gegen die Auffassung der kritischen Erscheinungen durch ANDREWS und die Anwendung der optischen Methode sind folgende:

[1] J. JAMIN, C. R. **96.** 1448. 1883; **97.** 10. 1883. — [2] L. CAILLETET u. E. COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) **8.** 389. 1889; Phys. Rev. **1.** 1. 1892. — [3] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. **29.** 428. 1886. — [4] A. STOLETOW, Physik. Revue **2.** 44. 1892. — [5] W. RAMSAY, der früher (Proc. Roy. Soc. **31.** 194. 1880) ähnliche Einwendungen gegen ANDREWS geäußert hat, hat sie nachher zurückgezogen (Phil. Mag. (5) **37.** 215. 1894).

Digitized by Google

a) Cailletet und Colardeau[1] brachten in ein **U**-Rohr flüssige Kohlensäure in einem Schenkel über Schwefelsäure. Beim Überschreiten der kritischen Temperatur zeigte sich immer eine Niveaudifferenz der Schwefelsäure in beiden Schenkeln, was beweist, daß die Dichte in beiden Schenkeln verschieden ist.

b) Batelli[2] fand, daß sich Äther, der in einem von zwei verbundenen Gefäßen flüssig war und über die kritische Temperatur erhitzt wurde, sich bei Abkühlung wieder nur in dem ersten Gefäß kondensierte. Er schließt daraus, daß die Flüssigkeit noch oberhalb der kritischen Temperatur bestehe und verdampfe.

c) de Heen[3] und Zambiasi[4] fanden entgegengesetzte Resultate beim Erwärmen und Abkühlen einer Substanz und finden, daß es nicht eine kritische Dichte gibt, sondern unendlich viele, die von der Menge der vorhandenen Substanz abhängen. de Heen, der einen sehr ingeniösen Apparat für diese Untersuchungen, den Analysator des kritischen Zustands konstruiert hat[5], machte mit Dwelshauvers-Dery[6] Dichtebestimmungen, die diese Ansicht bestätigten. Sie schließen, daß die kritische Temperatur eine Umwandlungstemperatur ist, bei der sich die komplexen Flüssigkeitsmoleküle (liquidogene Moleküle) mit den einfacheren Dampfmolekülen (gasogenen Molekülen) mischen. Die Umwandlung der Moleküle einer Art in die anderer Art geht in einem gewissen Temperaturbereich vor sich.

d) Galitzine[7] findet durch Messung des Brechungsindex ebenfalls, daß ein Stoff oberhalb der kritischen Temperatur sehr verschiedene Dichten haben könne.

e) Traube[8] wiederholt den Versuch de Heens mit dem **U**-Rohre, in welchem sich die Flüssigkeit auch nach langer Erhitzung über die kritische Tempertur, doch immer in dem einen Scherkel kondensiert. Er nimmt auch zwei verschiedenartige Moleküle, Gasonen und Fluidonen an, die sich bei der kritischen Temperatur in allen Verhältnissen mischen und bringt die Variabilität der van der Waalsschen Konstante b damit in Beziehung.

f) Teichner[9] bringt in ein Rohr Glaskügelchen verschiedenen spezifischen Gewichts und konstatiert nach Verschwinden des Meniskus Dichtigkeitsunterschiede von mehr als 50 $^0/_0$, selbst einige Grade oberhalb der kritischen Temperatur. Das Verschwinden des Meniskus findet bei kräftiger Durchmischung der Substanz bei tieferer Temperatur statt, als ohne Mischung. Die Substanz wird zwar bei Durchrührung nach Verschwinden des Meniskus homogen, aber sie zeigt bei vollkommen konstanter Temperatur lebhafte Schlierenbildung. Er schloß sich den Anschauungen von Traube an.[10]

14. Gegen diese Einwände lassen sich aber gewichtige Gegengründe geltend machen, so daß bisher die Anschauungen von Andrews noch durchaus als gesichert gelten können.

Ein wesentlicher Grund für die Nebenerscheinungen, wie sie in den obigen Gegenbeobachtungen vorliegen, liegt in der ungleichmäßigen Temperatur. Schon Stoletow[11] hat dargelegt, welchen großen Einfluß auf die Dichtigkeit der Substanz im kritischen Punkt kleine Temperaturschwankungen haben.

---

[1] L. Cailletet und E. Colardeau, Ann. Chim. Phys. (6) **18**. 269. 1889. — [2] A. Battelli, Nouv. Cim. **33**. 22. 1893; Ann. Chim. Phys. (6) **29**. 400. 1893. — [3] P. de Heen, Bull. Acc. Belge (3) **24**. 96. 1892; **25**. 695. 1893; **27**. 348. 580. 885. 1894; **28**. 46. 1894 — [4] G. Zambiasi, Acc. dei Linc. (5) **1**. 423. 1892; **2**. 21.. 1893; **4**. (2. Sem.) 127. 1895. — [5] P. de Heen, Beibl. **21**. 212. — [6] F. V. Dwelshausers-Dery, Bull. Acc. Belge (3) **30**. 570. 1895; **31**. 277. 1896; (4) **5**. 319. 1902. P. de Heen, ibid. **31**. 147. 379. 1896; **33**. 119. 1897. — [7] B. Galitzine, Wied. Ann. **50**. 521. 1893. B. Galitzine und J. Wilep, Congrés internat. de Physique **1**. 668. 1900. — [8] J. Traube, Drudes Ann. **8**. 267. 1902. — [9] G. Teichner, Drude Ann. **13**. 595. 1904. s. J. J. Verscheffelt, Comm. Lab. Leiden. Spl. Nr. 10. 1902. Beibl. **29**. 625. 1905. — [10] Die Versuche, durch die Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur eine Entscheidung zu bringen, haben dieses Resultat nicht erreicht. G. Teichner, Drudes Ann. **13**. 611. 1904. A. Schükarew, Ztschr. f. phys. Chem. **44**. 548. 1903. — [11] A. Stoletow, Physik. Revue **2**. 44. 1892.

Digitized by Google

Wie sehr minimalste Temperaturunterschiede das optische Verhalten einer NATTERERschen Röhre in der Nähe der kritischen Temperatur beeinflussen, hat VILLARD[1] an hübschen Experimenten gezeigt, der überhaupt eine ausführliche kritische Darstellung der Erscheinungen in der Nähe der kritischen Punkte gibt.

Ein weiterer Grund für abnorme Nebenerscheinungen besteht in der Unreinheit der Substanzen. In der Tat ist das Verhalten einer Mischung von zwei Flüssigkeiten beim kritischen Punkte ein sehr kompliziertes (s. den letzten Aufsatz dieses Bandes) und um wirklich reine Erscheinungen zu erhalten, muß man auch mit ganz reinen, einfachen Flüssigkeiten operieren.[2]

Die Resultate von DE HEEN, die ihn zur Leugnung der ANDREWSschen Theorie führten, wurden von KAMMERLINGH ONNES[3] an dem DE HEENschen Apparat selbst (Analysator des kritischen Zustands) nachgeprüft. Er kam zu dem Resultat, daß die DE HEENschen Beobachtungen zum Teil wegen der Unreinheit der Präparate, zum Teil wegen der mangelnden Temperatur- und Druckgleichförmigkeit irrig sind.

Selbst bei möglichst vollkommener Temperaturkonstanz und Reinheit der Substanz können und müssen Störungen am kritischen Punkte durch den Einfluß der Schwere auftreten, weil die Substanz am kritischen Punkte eine außerordentlch große Kompressibilität besitzt.[4]

Ferner kommt hinzu, daß sich der Endzustand einer NATTERERschen Röhre nur langsam einstellt, also ein Einfluß der Zeit vorhanden ist.[5]

Die durch den Einfluß der Schwere und des langsamen Ausgleichs entstehenden Unterschiede der Dichtigkeit und darauf beruhenden abnormen Erscheinungen kann man durch Vermischen des Inhalts der Rohre zum Verschwinden bringen. GOUY[6] hat zuerst gezeigt, daß durch wiederholtes Umkehren einer NATTERERschen Röhre die abnormen Erscheinungen am kritischen Punkte aufhören. Bei einer feststehenden Röhre, die man nicht umkehren kann, hat dann KUENEN[7] zuerst einen Rührer in der Röhre angebracht, der magnetisch bewegt wurde. Dadurch werden die Dichtigkeitsunterschiede bequem ausgeglichen.

Wie nahe die Dichtigkeiten der Flüssigkeit und des Dampfes in der Nähe der kritischen Temperatur einander gleich werden, hat RAMSAY[8] durch ein Experiment gezeigt. In einer ringförmigen Röhre unmittelbar unter der kritischen Temperatur schwebt die Flüssigkeit (Äther) als Nebel im Gase, so nahe gleich werden die Dichten, bei geringer Erwärmung werden dann beide Zustände identisch.

Die oben erwähnten Versuche von TEICHNER, die die Ungleichheit der Dichten direkt feststellten, lassen sich durch kleine Verunreinigungen des CCl_4 vollständig erklären[9], was TEICHNER selbst für möglich, wenn auch für unwahrscheinlich erklärt.

Bei der kritischen Temperatur zeigt die Flüssigkeit in der Nähe des Meniskus Opaleszenzerscheinungen.[10] Sie scheinen darauf zu beruhen, daß eben unmittelbar vor Erreichung des kritischen Punktes die eine Phase in der anderen vermöge der Oberflächenspannung sehr fein verteilt ist[11], welcher Ansicht auch VAN'T HOFF zustimmt.[12]

---

[1] P. VILLARD, Ann. Chim. Phys. (7) **10.** 387. 1897; s. auch die sorgfältigen Versuche von S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **71.** 446. 1897. — [2] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **37.** 215. 1894. P. VILLARD, Journ. de Phys. (3) **3.** 441. 1894; s. K. v. WESENDONCK, WIED. Ann. **55.** 577. 1896. — [3] H. KAMMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 68. 26 pp. 1900. — [4] M. GOUY, C. R. **115.** 720. 1892; s. R. v. HIRSCH, DRUDES Ann. **1.** 655. 1900. — [5] M. GOUY, C. R. **116.** 1289. 1893. P. VILLARD, ibid. **121.** 115. 1895. — [6] M. GOUY, ibid. **115.** 720. 1892. — [7] J. P. KUENEN, Versl. Ak. Amsterdam 1893/94. p. 85; 1894/95. p. 19 u. 57. — [8] W. RAMSAY, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 486. 1894; s. K. v. WESENDONCK, ibid. **15.** 262. 1894. — [9] J. J. VERSCHAFFELT, Comm. Lab. Leiden Spl. Nr. 10. 1904; Beibl. **29.** 625. 1905. — [10] J. FRIEDLÄNDER, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 335. 1901. — [11] F. G. DONNAN, Chem. News **20.** 139. 1904; s. auch über den Einfluß kapillarer Kräfte auf die kritischen Erscheinungen G. BAKKER, DRUDE Ann. **15.** 543. 1903. — [12] Über die Wirkung mechanischer Vibrationen auf die Substanz im kritischen Zustand s. die Arbeit von W. P. BRADLEY, A. W. BROWNE und C. F. HOLE, Phys. Review **19.** 258. 1904.

Digitized by Google

IV. Methoden zur Bestimmung der kritischen Konstanten.

15. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur einer Substanz haben wir zunächst die beiden Methoden, die von CAGNIARD LATOUR und die von ANDREWS. Die erste, die optische Methode, beruht auf der Beobachtung des Verschwindens des Meniskus in einer die Flüssigkeit enthaltenden Röhre bei Erreichung der kritischen Temperatur, während man bei der Methode von ANDREWS diejenige unter den Isothermen heraussucht, bei welchen der geradlinige Teil derselben gerade verschwunden ist. Bedeutend einfacher in der Anwendung ist natürlich die erste Methode, da sie nur die Beobachtung eines Vorgangs bei einer einzigen Temperatur erfordert, während man bei der ANDREWSschen Methode, die man die Isothermenmethode nennen kann, eine große Anzahl von zusammengehörigen Beobachtungen beim Druck im Volumen bei verschiedenen Temperaturen zu machen hat. Aber allerdings liefert dann die Isothermenmethode nicht bloß die kritische Temperatur, sondern auch den kritischen Druck und bei geeigneter Einrichtung auch das kritische Volumen, während die optische Methode nur die kritische Temperatur ergibt.

Die Frage, ob die von ANDREWS durch Beobachtung der Isothermen bestimmte kritische Temperatur übereinstimmt mit der auf optischem Wege durch Beobachtung des Verschwindens des Meniskus bestimmten, ist verschiedentlich verneint worden.[1] Jedenfalls handelt es sich, wenn man reine Substanzen anwendet, bei beiden Beobachtungsmethoden nur um geringe Unterschiede.

Bei der optischen Methode muß die Temperatur, bei der der Meniskus gerade verschwindet oder wiedererscheint, etwas unterhalb der kritischen Temperatur liegen, da ein gewisser Dichtigkeitsunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf notwendig ist, um den Schwellenwert des Auges zu überwinden. Nach der Isothermenmethode ist die ganz genaue Bestimmung der kritischen Temperatur deswegen schwierig, weil ihr Kennzeichen das kontinuierliche Verlaufen der kritischen Isotherme ist, in welcher der geradlinige Teil vollständig verschwunden ist. Da der geradlinige Teil aber bei den in der Nähe der kritischen Isotherme, aber unterhalb derselben gelegenen Kurven schon sehr klein ist, so ist dadurch ein wirklich scharfes Erkennen, welches die kritische Isotherme ist, sehr erschwert.

Wenn es sich nur um Bestimmung der kritischen Temperatur, nicht auch um Bestimmung der anderen kritischen Konstanten handelt, so ist die optische Methode die einfachste. Es handelt sich dann nur darum, die Erwärmung der Substanz in der Nähe der kritischen Temperatur recht langsam vorzunehmen, und den Dichtigkeitsunterschieden Zeit zu lassen, sich auszugleichen. Die Anwendung eines Flüssigkeitsbades oder eines geeigneten konstruierten Luftbades[2] gestattet dann die Messungen mit recht guter Genauigkeit auszuführen, namentlich, wenn man durch einen Vorversuch sich über die ungefähre Lage des kritischen Punktes informiert hat.

Eine besondere Genauigkeit kann man dieser Methode dadurch geben, daß man die Gleichheit der Dichten von Flüssigkeit und Dampf, auf welcher ja das Verschwinden des Meniskus beruht, durch Interferenzstreifenwanderung nach Art des Interferentialrefraktometers bestimmt. Diese Methode wurde von CHAPPUIS[3] ausgearbeitet und zunächst nur auf die Kohlensäure angewendet. Er erhielt für die kritische Temperatur den Wert 31,40, welcher mit dem von AMAGAT nach der Isothermenmethode bestimmten 31,35 fast koinzidiert.

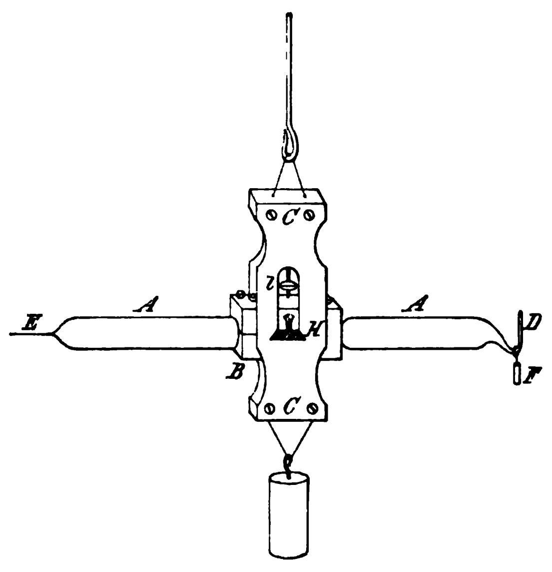
---

[1] B. GALITZINE, Journ der russ. phys. u. chem. Gesellschaft (22) **2.** 265. 1890; WIED. Ann. **50.** 521. 1893; Journ. de Phys. (3) **1.** 474. 1892; s. A. STOLETOW, Physik. Revue **2.** 44. 1892, ferner A. BATTELLI, Ann. chim. phys. (6) **29.** 400. 1893. — [2] M. ALTSCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 577. 1893. — [3] J. CHAPPUIS, C. R. **118.** 976. 1894.

Digitized by Google

Bei einigen Flüssigkeiten aber ist die optische Methode nicht anwendbar, nämlich bei denen, welche das Glas bei hoher Temperatur angreifen und undurchsichtig machen, oder welche von vornherein gefärbt oder dunkel sind. Zu den das Glas angreifenden Substanzen gehört insbesondere das Wasser, dessen kritische Temperatur daher nicht direkt in Glasgefäßen bestimmt werden kann. Seitdem man Quarzröhren herstellen kann, ist die Möglichkeit vorhanden, in diesen das Verschwinden des Meniskus bei Körpern zu beobachten, die das Glas angreifen. Dies taten TRAUBE und TEICHNER[1], indem sie das Wasser in ein Quarzrohr brachten und mit Hilfe von unter Überdruck siedendem Quecksilber erhitzten. Der Meniskus verschwand bei 374°. Dieser Punkt erwies sich als konstant, obwohl auch das Quarzrohr von dem Wasser angegriffen wurde. Die Temperatur 374° ist jedoch höher als die kritischen Temperaturen, die auf andere Weise für Wasser gefunden wurden. Die kritische Temperatur des Quecksilbers in einem Quarzrohre zu bestimmen, gelang denselben Beobachtern noch nicht, sie konnten nur konstatieren, daß dieselbe über 1000° liegt. (Daß sie über 880° liegt, geht aus den Versuchen von CAILLETET, COLARDEAU und RIVIÈRE[2] [unten p. 843] hervor.)

16. Um doch für Körper, welche dunkel sind oder Glas angreifen, welche also nur in undurchsichtigen Metallröhren erhitzt werden können, die kritische Temperatur zu bestimmen, hat NADEJDINE[3] eine ingeniöse Methode angewendet. Da nämlich bei der kritischen Temperatur das spezifische Volumen der Flüssigkeit gleich dem des Dampfes ist, so konstruierte NADEJDINE einen Apparat, Differentialdensimeter genannt, welcher diese Gleichheit durch das Gewicht zu konstatieren und dadurch die kritische Temperatur zu bestimmen gestattet. Der Apparat besteht, wie Figur 161 zeigt, aus einer Röhre A-A aus Metall oder Glas, welche in die Klammer B eingesetzt ist, die selbst auf einer Schneide beweglich ist. Die Röhre ist für sich im Gleichgewicht auf der Schneide, wenn sie leer ist, bezw. das Gleichgewicht wird durch ein passendes Gewicht F hervorgebracht. Die Röhre wird dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zum Teil gefüllt und im Luftbade erhitzt. Die Flüssigkeit dehnt sich zunächst aus und entwickelt Dampf, sobald aber die kritische Temperatur erreicht ist, ist der ganze Raum von homogener Substanz erfüllt und die Röhre muß wieder ins Gleichgewicht kommen. NADEJDINE glaubt, daß man so die kritische Temperatur auf 0,5° genau bestimmen könne, doch wird die Genauigkeit wohl erheblich geringer sein. In diesem Apparat untersuchte NADEJDINE Untersalpetersäure, Brom, Jod, Wasser.

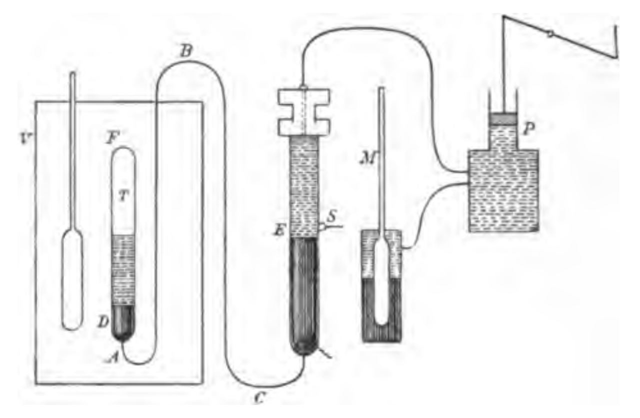


Figur 161.

[1] J. TRAUBE und G. TEICHNER, DRUDES Ann. 13. 620. 1904. — [2] L. CAILLETET, E. COLARDEAU u. A. RIVIÈRE, C. R. 130. 1585. 1900. — [3] A. NADEJDINE, Mel. Phys. et Chim. tirés du Bull. de St. Petersbourg 12. 299. 1885; Beibl. 9. 721.

Digitized by Google

17. Eine weitere Methode, um die kritische Temperatur von Substanzen zu finden, die man nicht in Glasröhren erhitzen kann, haben CAILLETET und COLARDEAU[1] angegeben. Bei dieser Methode bestimmt man nicht bloß die Temperatur, sondern auch den Druck beim kritischen Punkte. Wenn man nämlich eine Röhre mit Flüssigkeit zum Teil füllt und bei Erhöhung der Temperatur stets den Druck des gesättigten Dampfes mißt, so erhält man immer dieselbe Kurve, die Dampfspannungskurve, wieviel von dem Volumen der Röhre auch von Flüssigkeit eingenommen wird, vorausgesetzt nur, daß in der Röhre nicht etwa bloß Flüssigkeit, oder bloß Dampf vorhanden ist. Kommt man nun zum kritischen Punkte, so hat man als Dampfspannung den kritischen Druck. In diesem Moment verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in Dampf. Geht man nun mit der Erhitzung weiter, so zeigt sich, wie CAILLETET und COLARDEAU beobachteten, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur angibt, von diesem Punkte aus verschieden verläuft, je nachdem die Flüssigkeitsmenge vor Erreichung des kritischen Punktes größer oder kleiner war, daß also von diesem Punkte aus die Druckkurven sich fächerartig ausbreiten. Bei Über-



Figur 162.

schreitung der kritischen Temperatur haben wir nämlich ungesättigten Dampf, welcher immer dasselbe Volumen einnimmt. Je größer aber in gleichem Raume die Menge ungesättigten Dampfes ist, desto größer ist der Druck. Aus ihrer Beobachtung haben CAILLETET und COLARDEAU ein Mittel entnommen, um die kritische Temperatur und den kritischen Druck von Wasser zu bestimmen. Sie brauchten eben nur bei verschiedenen Füllungen des Rohres, die aber nicht in sehr weiten Grenzen differieren dürfen, die Dampfdruckkurve zu bestimmen und zu untersuchen, von welchem Punkte aus die Kurven auseinandergehen. Um diese Messungen auszuführen, verwendeten sie den Apparat Figur 162. In dem Stahlrohre T befindet sich das Wasser und darüber der Dampfraum. Das Rohr wird in dem Bade V erhitzt, in welchem sich ein Thermometer befindet. Der untere Teil von T ist mit Quecksilber gefüllt, welches durch die Röhre DC mit dem anderen Stahlrohre E kommuniziert. Von diesem, dessen oberer Teil mit Wasser gefüllt ist, führen Leitungen einerseits zu der Druckpumpe P, andererseits zu einem geaichten Wasserstoffmanometer. Wenn der Druck des Dampfes in T steigt, wird das Quecksilber nach E hinübergedrückt und steigt dort auch, bis es die Stelle S erreicht, an der ein zu einer Klingelleitung führender Kontakt sich befindet. Man drückt dann durch die Pumpe so viel Wasser nach E, daß

[1] L. CAILLETET u. E. COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) **10.** 233. 1891; Physik. Revue **1.** 14. 1892. Die Methode wurde schon vorher von SAJONTSCHEWSKI benutzt, siehe M. ALTSCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 580. 1893.

Digitized by Google

die Klingel gerade zu tönen aufhört; dann hat man immer denselben Raum für das Wasser (Flüssigkeit und Dampf zusammen). So bestimmten sie die kritische Temperatur und den kritischen Druck für Wasser. Nach GRIMALDI[1] allerdings, der die Versuche bei Kohlensäure anstellte, soll diese Methode bis auf 5° unsichere Werte ergeben. Dieselbe Methode versuchte CAILLETET mit COLARDEAU und RIVIÈRE[2] auch, um den kritischen Punkt des Quecksilbers zu finden, doch zeigte es sich, daß über 880° das Quecksilber durch das Stahlrohr hindurch diffundiert, so daß der kritische Punkt des Quecksilbers bisher nicht erreicht ist, wie man überhaupt noch kein Metall im kritischen Zustand kennt.

18. Die genaueste, aber auch langwierigste und umständlichste Methode, die kritische Temperatur und zugleich den kritischen Druck zu messen, besteht darin, daß man die gesamte Dampfspannungskurve der betreffenden Flüssigkeit bestimmt, bis zu dem Punkte, wo der Dampf aufhört gesättigt zu sein. Diese Methode ist von S. YOUNG bei seinen ausführlichen Messungen in der sorgfältigsten und umsichtigsten Weise benutzt worden. Die dazu notwendigen Apparate sind in dem Aufsatz „Verdampfung von Flüssigkeiten" angegeben.

19. In einfacherer Weise und doch recht genauer Weise kann man den kritischen Druck einer Substanz finden, deren kritische Temperatur man vorher bestimmt hat, nach einer Methode, die von ALTSCHUL[3] zuerst benutzt wurde, und die nachher auch von FERRETTO[4] und von GUYE und MALLET[5] angewendet wurde. Sie besteht darin, daß man die in einer Röhre befindliche Flüssigkeit bis unmittelbar an die kritische Temperatur erhitzt und durch eine Druckpumpe, die mit einem Manometer verbunden ist, den Druck so weit steigert, bis der Meniskus wieder deutlich erscheint. Durch Beobachten des Erscheinens und Verschwindens des Meniskus bei veränderlichem Drucke kann man dann mit erheblicher Genauigkeit den kritischen Druck finden.

20. Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur sowohl, wie namentlich bei der des kritischen Druckes spielt die Reinheit der Substanz eine wesentliche Rolle. Für die Bestimmung des kritischen Druckes kommt noch hinzu, daß die eingefüllte Substanz vollkommen luftfrei sein muß. Alle Beimischungen fremder Substanzen zeigen sich schädlich, wie schon bei der Bestimmung des normalen Siedepunktes, so noch viel mehr bei der Bestimmung der kritischen Temperatur[6], und in noch viel höherem Maße, wie schon REGNAULT gezeigt hat, bei der Bestimmung der Dampfdrucke, speziell des kritischen Druckes. PICTET[7] hat die Bestimmung der kritischen Temperatur direkt als ein Reagens auf die Reinheit der Substanz benutzt. Aus den angeführten Gründen weichen die kritischen Temperaturen und Drucke, wie sie von verschiedenen Beobachtern bei (angeblich) derselben Substanz gemessen wurden, zum Teil sehr erheblich voneinander ab.

21. Am schwierigsten ist die Bestimmung des kritischen Volumens der Substanzen und damit der kritischen Dichte, und zwar deswegen, weil in der Nähe der kritischen Temperatur das spezifische Volumen des Dampfes stark abnimmt, das der Flüssigkeit stark zunimmt. Beobachtet man in der Weise von CAGNIARD DE LA TOUR, so ist durchaus nicht immer das Volumen der Röhre im Moment des Verschwindens des Meniskus gleich dem kritischen Volumen (nicht pro Gewichtseinheit, sondern für die vorhandene Menge Substanz).[8] Das ist nur

---

[1] G. P. GRIMALDI, Rend. Acc. di Roma (5) **1**. 79. 1892; Beibl. **16**. 347. — [2] L. CAILLETET, E. COLARDEAU und A. RIVIÈRE, C. R. **130**. 1585. 1900. — [3] M. ALTSCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 577. 1893. — [4] L. FERRETTO, Gazz. Chim. Ital. **30**. 1 Sem. p. 296. 1900. — [5] PH. GUYE u. E. MALLET, Archives des sciences phys. et nat. Genève (4) **13**. 30. 129. 274. 462. 1902. — [6] Die kritische Temperatur hängt sehr erheblich von der Reinheit der Substanz ab. Kleine Zusätze einer fremden Substanz lassen die kritische Temperatur erheblich steigen oder fallen. Siehe R. KNIETSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **16**. 731. 1895. R. PICTET u. M. ALTSCHUL, ibid. **16**. 26. 1895. — [7] Siehe M. ALTSCHUL, Verh. der phys. Ges. Berlin **14**. Nr. 1. p. 1. — [8] A. STOLETOW, Physik. Revue **2**. 71. 1892. G. ZAMBIASI, Rend. Acc. Lincei (5) **3**. 2. Sem. p. 184. 1894.

Digitized by Google

dann der Fall, wenn der Meniskus ungefähr in der Mitte der Röhre verschwindet, weil dann eben im Moment des Verschwindens die spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit einander gleich sind, wie sie es am kritischen Punkt sein müssen.

Um diese Bedingung zu erfüllen, benutzt CENTNERSZWER[1] zur Bestimmung der kritischen Dichte einer Substanz mehrere Glasröhren, die er mit der Flüssigkeit verschieden hoch füllt und auf die kritische Temperatur erwärmt. Es ergibt sich, daß, wenn bei der kritischen Temperatur die kritische Dichte noch nicht erreicht ist, die Flüssigkeit als letzter Tropfen verschwindet; ist die kritische Dichte dagegen überschritten, so verschwindet der Dampf als letztes Gasbläschen. Auf diese Weise kann man die Grenze, und aus den Dimensionen der Röhre und der Menge der Flüssigkeit die kritische Dichte finden. Es ergab sich so z. B. bei

	ϑ	δ
Methylchlorid . . .	143,0	0,370
Äthyläther	194,4	0,258
Methylalkohol . . .	240,2	0,275

Die Unsicherheiten, die in der Bestimmung des kritischen Volumens φ bestehen, machen sich bei der Isothermenmethode ebenso oder noch stärker fühlbar, weil man nicht mit Sicherheit auf der kritischen Isotherme den Punkt angeben kann, welche der kritische Punkt ist, und weil sich die Volumina in dessen Nähe sehr stark ändern. Es kommt noch dazu, daß die Wirkung der Schwere sich, wie oben erwähnt, beim kritischen Punkte geltend macht.[2]

22. Glücklicherweise gibt es ein indirektes Mittel, um das kritische Volumen einer Substanz und damit die kritische Dichte mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Dieses Mittel besteht in dem sogenannten Gesetz des geraden Durchmessers, das von MATHIAS[3] angegeben wurde. MATHIAS hatte nämlich mit CAILLETET[4] zusammen beobachtet, daß, wenn man die beobachteten Dichtigkeiten der Flüssigkeit einerseits und des gesättigten Dampfes andererseits in ein Koordinatensystem einträgt, dessen Abszissen die Temperaturen und dessen Ordinaten eben diese Dichtigkeiten sind, daß man dann zwei Kurven erhält, welche gehörig verlängert natürlich am kritischen Punkte ineinander übergehen, und welche sich als zwei Stücke einer Parabel erweisen. Dies ist auch von AMAGAT[5] bei seinen Versuchen mit Kohlensäure bestätigt worden. Zeichnet man nun den Durchmesser dieser Parabel, indem man die Ordinaten zwischen den beiden Zweigen halbiert, so kommt man durch den Scheitel der Parabel, und dieser ist dann der kritische Punkt, sein Ordinatenwert ist die kritische Dichte. Daß diese beiden Kurven in Wirklichkeit die Stücke einer Parabel sind, ist nicht theoretisch zu erweisen und auch nicht sicher. Sicher ist dagegen, daß, soweit man die spezifischen Dichten der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes direkt messend verfolgen kann, diejenigen Punkte, welche die halbe Summe der Dichten angeben, mit sehr großer Genauigkeit auf einer geraden Linie liegen.[6] Daß dagegen diese Linie auch gerade bleibt, bei weiterer Verlängerung über die be-

---

[1] M. CENTNERSZWER, Ztschr. f. phys. Chem. **49.** 198. 1904. — [2] M. GOUY, C. R. **115.** 720. 1891. — [3] E. MATHIAS, ibid. **115.** 35. 1890. Eine ausführliche Darstellung des Diametergesetzes gibt E. MATHIAS, Journ. de Phys. (3) **2.** 1. 1893, und berechnet darin für eine große Reihe von Substanzen die kritische Dichte aus Angaben, die weit vom kritischen Punkte entfernt sind. Bemerkungen gegen das Gesetz J. J. VAN LAAR, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 661. 1893. G. BAKKER, ibid. **18.** 45. 1895. — [4] L. CAILLETET u. E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) **5.** 548. 1886. — [5] E. H. AMAGAT, C. R. **114.** 1093. 1322. 1892; Physik. Revue **2.** 33. 1892. — [6] A. J. BATSCHINSKI versucht (Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 741. 1902) das Gesetz des geraden Durchmessers aus der Gleichung von VAN DER WAALS in Verbindung mit der DUPRÉschen Dampfspannungsformel abzuleiten, doch ergibt sich das Gesetz auch dann nur bei ungerechtfertigten Vernachlässigungen (G. BAKKER, ibid. **47.** 231. 1904).

Digitized by Google

obachteten Punkte hinaus und also dann den kritischen Punkt trifft, kann man nicht a priori wissen. Nur direkte Versuche über die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, die bis möglichst nahe an den kritischen Punkt heran geführt sind, können darüber Auskunft geben.

In der Tat hat nun YOUNG[1] beim normalen Pentan die Dichten bis 0,5° unterhalb der kritischen Temperatur gemessen und fand bis dahin das Durchmessergesetz noch vollkommen bestätigt. In der Tat wendete YOUNG bei seinen ausführlichen Messungen der Dampfspannungen und spezifischen Volumina der Dämpfe dieses Gesetz stets an, um das kritische Volumen zu berechnen. Wenn selbst der Durchmesser nicht ganz genau den kritischen Punkt trifft, so ist die Abweichung, die man durch Anwendung des Durchmessergesetzes bekommt, bedeutend geringer als die Fehler der direkten Bestimmung der kritischen Dichte.

Dagegen meinte YOUNG[2] später, daß der Durchmesser nur dann streng geradlinig bleibt, wenn das Verhältnis der wirklichen zur theoretischen Dichte 3,77 ist (s. unten), wenn also die Substanz eine normale, unzersetzte ist, daß dagegen der Durchmesser im anderen Falle sich krümmt und zwar nach der einen oder anderen Seite, je nachdem das Verhältnis $\gtrless 3,77$ ist.

V. Beobachtungen der kritischen Konstanten. Resultate.

23. Nach der Entdeckung des kritischen Zustands durch CAGNIARD DE LA TOUR und ANDREWS wurden zunächst einige wenige Substanzen gelegentlich oder direkt auf ihre kritischen Konstanten untersucht. Die hauptsächliche Bereicherung unserer Kenntnisse rührt aber von einer Reihe von russischen Forschern her, die unter dem Einfluß von AVENARIUS diese Messungen sehr ausdehnten.

Gleichzeitig oder vorher wurden einige wenige Konstanten in einem einfachen Apparat von LADENBURG[3] bestimmt, nämlich die kritische Temperatur für schweflige Säure, SO_2, zu 157—161°, die von Chlor zu 148°, und die von Äthyläther zu 196°.

ANSDELL[4], der mit dem CAILLETETschen Apparat die Verflüssigung einiger Substanzen und ihre Dampfspannungen untersuchte, bestimmte die kritischen Temperaturen und Drucke für Acetylen und Chlorwasserstoffsäure. Ebenso bestimmten HANNAY und HOGARTH[5] einerseits und RAMSAY[6], sowie DEWAR[7] und VAN DER WAALS[8] andererseits einige kritische Punkte.

24. Die Reihe der russischen Forscher beginnt mit AVENARIUS[9] und SAJONTSCHEWSKI[10], der die Dampfspannungen und die kritischen Temperaturen und Drucke in seinem in dem Aufsatz „Dämpfe" zu beschreibenden Apparat von folgenden Substanzen bestimmte: Äther, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, Alkohol, Chloräthyl, Benzol, Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, Chloroform, Bromäthyl, Diäthylamin.

STRAUSS[11] beschäftigte sich namentlich mit den Mischungen von Alkohol und Äther, bezw. Wasser und Alkohol.

25. PAWLEWSKI[12] führte eine systematische Untersuchung über die kritischen Temperaturen einer großen Anzahl von organischen Substanzen aus, namentlich von homologen Reihen und von Isomeren.

---

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **71**. 446. 1892. — [2] S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **50**. 291. 1900. — [3] A. LADENBURG, Chem. Ber. **11**. 818. 1878. — [4] G. ANSDELL, Proc. Roy. Soc. **29**. 209. 1879; **34**. 113. 1882. — [5] J. B. HANNAY u. J. HOGARTH, Proc. Lond. Soc. **30**. 178. 484. 1880; **33**. 294. 1882. — [6] W. RAMSAY, ibid. **31**. 194. 1880. — [7] J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. **30**. 538. 1880. — [8] J. D. VAN DER WAALS, Beibl. **4**. 704. 1880. — [9] M. AVENARIUS, POGG. Ann. **151**. 303. 1874; Beibl. **2**. 211. 1878. — [10] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3**. 741. 1879. — [11] O. STRAUSS, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **12**. 207. 1880; **14**. 510. 1882; Beibl. **6**. 282; **7**. 676. — [12] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15**. 2460. 1882; **16**. 2633. 1883; **21**. 2141. 1888; Beibl. **7**. 351.

Digitized by Google

In der ersten Arbeit untersuchte er die kritischen Temperaturen der Fettsäureester.

In der folgenden Arbeit[1] dehnte er seine Untersuchungen noch auf eine Reihe weiterer Körper aus, nämlich auf organische Halogenverbindungen und Stickstoffverbindungen, dann auf Kohlenwasserstoffe, einige Säuren, Alkohole und aromatische Körper.

Abgesehen von dem so ermittelten wertvollen Zahlenmaterial glaubte jedoch PAWLEWSKI aus seinen Messungen die Schlüsse ziehen zu können, daß

1. bei homologen Verbindungen die kritischen Temperaturen nur um eine Konstante von der normalen Siedetemperatur abweichen, so daß $\vartheta = t +$ const wäre,

2. daß isomere Ester gleiche oder nahezu gleiche kritische Temperaturen besitzen.

Doch wurde das erste Gesetz von OSTWALD[2] und dann von BARTOLI[3] als nur angenähert gültige Regel erwiesen.

26. Fast gleichzeitig mit PAWLEWSKI untersuchte NADEJDINE[4] den kritischen Zustand einer Reihe von Substanzen mit demselben Apparat wie SAJONTSCHEWSKI und zwar ebenfalls von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Halogenverbindungen.

Der Verfasser schließt daraus, wie schon PAWLEWSKI für Homologe, daß die Differenz von kritischer Temperatur und normalem Siedepunkt für Isomere konstant sei.

Mit dem oben beschriebenen (p. 841) Differentialdensimeter maß NADEJDINE[5] auch die kritische Temperatur und das kritische Volumen einiger schwer zu behandelnder Körper, nämlich von Untersalpetersäure, Brom, Wasser, Jod.

Andere russische Experimentatoren waren JOUK[6], KANNEGIESSER[7], DJATSCHEWSKI.[8]

27. Unterdes hatte sich, nachdem von den russischen Forschern so reichhaltiges Material beigebracht war, das Interesse mehr denjenigen Flüssigkeiten zugewendet, welche man durch Kondensation von gewöhnlich gasförmigen Körpern erhält, also denjenigen Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur verhältnismäßig oder sehr tief liegt, und zu denen die Kohlensäure, bei der zuerst der kritische Zustand beobachtet worden war, gehört. Vom Äthylen war die kritische Temperatur durch VAN DER WAALS[9] zu 9,2°, der kritische Druck zu 58 Atm. mittels des CAILLETETschen Apparats bestimmt, für Acetylen ($\vartheta = 37^0$, $\pi = 68$ Atm.) und Chlorwasserstoffsäure ($\vartheta = 51{,}25$, $\pi = 86$ Atm.) waren die Werte durch ANSDELL (s. o.), für Stickoxydul waren sie im ANDREWSschen Apparat durch JANSSEN[10] zu $\vartheta = 36{,}4^0$, $\pi = 73{,}07^0$ bestimmt worden.

28. Man versuchte zunächst die kritische Temperatur des Sauerstoffs und anderer kondensierter Gase zu ermitteln. WROBLEWSKI und OLSZEWSKI[11] zeigten, daß man Sauerstoff bei $-129{,}6^0$ noch durch 27 Atm. verflüssigen kann, daß also seine kritische Temperatur bedeutend höher liegen muß, während Stickstoff und Kohlenoxyd bei -136^0 noch nicht zu verflüssigen waren, also eine niedrigere kritische Temperatur besitzen müssen. Ausführliche Messungen über die kritischen Konstanten kondensierter Gase führte DEWAR[12] in einem dem CAILLETETschen ähnlichen Apparat aus, in welchem er die durch verdampfendes Äthylen (im

---

[1] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. 16. 2633. 1883; Beibl. 8. 203. — [2] W. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie. 1. Aufl. 1. — [3] A. BARTOLI, Nuov. Cim. (3) 16. 74. 1885; Beibl. 9. 721. 1883; s. auch M. ALTSCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 596. 1893. L. FERRETO, Gazz. Chim. Ital. 30. (1. Sem.) 296. 1900. — [4] A. NADEJDINE, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. 14. 157. 536. 1882; 15. 25. 1883; Beibl. 7. 678. — [5] A. NADEJDINE, Mel. Phys. et chim. tirés du Bull. de St. Petersburg 12. 299. 1885; Beibl. 9. 721. Eine ausführliche Beschreibung seiner Arbeiten gibt NADEJDINE in EXNERs Rep. 23. 617. 685. 1887. — [6] K. JOUK, Fortschr. d. Phys. 38. 2. 1882. — [7] KANNEGIESSER, ibid. 8. 808. 1884. — [8] DJATSCHEWSKI, ibid. 8. 808. 1884. — [9] J. D. VAN DER WAALS, Kontin., p. 100; Beibl. 4. 704. 1881. — [10] JANSSEN, Inaug.-Diss. Leiden 1877; Beibl. 2. 136. 1878. — [11] S. v. WROBLEWSKI und K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. 20. 256. 1883. — [12] J. DEWAR, Phil. Mag. (5) 18. 210. 1884.

Digitized by Google

Vakuum) erzeugte tiefe Temperatur von weniger als -140^0 Celsius als untere Temperatur benutzen konnte. So fand er folgende Zahlen für die kritischen Konstanten:

	ϑ	π (Atm.)		ϑ	π (Atm.)
Stickstoff	-146^0	35	Ammoniak . . .	130,0	115,6
Sauerstoff	$-113,0$	50,0	Chlor	141,0	83,9
Methan	$-99,5$	50,0	Schweflige Säure .	155,4	78,9
Äthylen	$+10,1$	51,0	Amylen	191,6	38,9
Kohlensäure . . .	31,9	77,0	Diäthylamin . . .	220,0	38,7
Äthan	35,0	45,2	Chloroform . . .	268,0	54,9
Stickoxydul . . .	35,4	75,6	Schwefelkohlenstoff .	277,7	78,1
Acetylen	37,0	68,8	Tetrachlorkohlenstoff	282,0	57,6
Chlorwasserstoff . .	52,3	86,0	Benzol	291,7	60,4
Schwefelwasserstoff .	100,2	92	Wasser	370,0	195,5
Cyan	61,7	124,0			

29. Ebenso untersuchten VINCENT und CHAPPUIS[1] für viele, auch sehr flüchtige Substanzen die kritischen Temperaturen und Drucke mittels des CAILLETETschen Apparats und fanden folgende Werte:

	ϑ	π		ϑ	π
Chlorwasserstoff.	51,5	96	Äthylamin . .	177,0	66
Ammoniak . .	131,0	113	Chloräthyl . .	182,5	54
Chlormethyl . .	141,5	73	Diäthylamin . .	216	40
Methylamin . .	155,0	72	Propylamin . .	218	50
Trimethylamin .	160,5	41	Triäthylamin . .	259	30
Dimethylamin .	163,0	56	Dipropylamin .	277	31

30. Über die schwer kondensierbaren Gase, Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd stellten, nachdem deren Verflüssigung gelungen war, weitere Versuche WROBLEWSKI[2] und OLSZEWSKI[3] an. Sie fanden hier:

	WROBLEWSKI	OLSZEWSKI
Sauerstoff . . .	$\vartheta = -118,0 \quad \pi = 50,5$ Atm.	$\vartheta = -118,8 \quad \pi = 50,8$ Atm.
Stickstoff . . .	$\vartheta = -146,5 \quad \pi = 33,0$ Atm.	$\vartheta = -146,0 \quad \pi = 35,0$ Atm.
Luft	$\vartheta = -140,0 \quad \pi = 39,0$ Atm.	$\vartheta = -140,0 \quad \pi = 39,6$ Atm.
Kohlenoxyd . .		$\vartheta = -139,5 \quad \pi = 35,5$ Atm.

Auch Argon hat OLSZEWSKI[4] kondensiert und seine kritische Temperatur zu $\vartheta = -121,6$, den kritischen Druck zu $\pi = 50,6$ Atm. bestimmt. Für Krypton und Xenon haben RAMSAY und TRAVERS[5] die kritischen Stücke bestimmt, nämlich für Krypton

$$\vartheta = -62,5 \quad , \quad \pi = 54,2 \quad ,$$

für Xenon

$$\vartheta = +14,75 \quad , \quad \pi = 57,2 \quad .$$

31. Die Verflüssigung des Wasserstoffes war WROBLEWSKI nicht gelungen, obwohl er bis zu -182^0 durch verdampfenden Sauerstoff gelangt war. Er stellte daher eine Untersuchung über die Isothermen des Wasserstoffes bei tiefen

[1] C. VINCENT u. J. CHAPPUIS, C. R. **100.** 12. 16. 1885; Journ. de Phys. (2) **5.** 58. 1886; **103.** 379. 1886. — [2] S. WROBLEWSKI, Wien. Ber. **91.** 696. 709. 1883 (Sauerstoff und Stickstoff); **97.** 1378. 1889 (Stickstoff); **92.** 641. 1885 (Luft); **91.** 703. 1885. — [3] K. OLSZEWSKI, C. R. **98.** 914. 1884 (Stickstoff); **99.** 133. 706. 1884 (Kohlenoxyd); **100.** 940. 1885 (Sauerstoff). — [4] K. OLSZEWSKI, Ztschr. f. phys. Chemie **16.** 380. 1894. — [5] W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS, ibid. **38.** 671. 1903.

Digitized by Google

Temperaturen an[1], um genaueren Aufschluß zu erhalten, wo die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegen könne, und glaubte aus seinen Versuchen, die sich durch die VAN DER WAALS-SARRAUsche Formel darstellen ließen, entnehmen zu können, daß

$$\vartheta = -240{,}4^0 \quad , \quad \pi = 13{,}3 \text{ Atm.} \quad , \quad \varphi = 0{,}00335$$

sei. OLSZEWSKI[2] versuchte dann den Wasserstoff direkt zu kondensieren. Er komprimierte Wasserstoff auf 80—140 Atm. und kühlte ihn in verdampfendem Sauerstoff auf 211° ab, ohne daß er sich kondensierte. Als er aber dann den Druck langsam erniedrigte, fand er, daß, als der Druck auf 20 Atm. zurückgegangen war, Aufkochen stattfand. Er nahm also an, daß dies der kritische Druck des Wasserstoffes sei.[2]

Es gelang ihm[3] durch Messung der bei langsamer Expansion stattfindenden Abkühlung die kritische Temperatur des Wasserstoffs mittels eines Platinthermometers experimentell zu — 234,5° zu bestimmen (Methode der Ausdehnung). Die Zahl — 234,5, ebenso wie die auf dieselbe Weise bestimmte normale Siedetemperatur des Wasserstoffes (— 243,5) beruhen aber auf Extrapolation an dem angewendeten Platinthermometer und sind infolgedessen unsicher. Nach genauen Bestimmungen mit dem Heliumthermometer ist die Siedetemperatur des flüssigen Wasserstoffes — 252,5°. Korrigiert man danach die Angaben des OLSZEWSKIschen Platinthermometers[4], so erhält man als kritische Temperatur — 240,8. Der direkte kritische Druck, der zuerst zu 20 Atm. angenommen wurde, ist übrigens zu hoch, da das Manometer unrichtig war. OLSZEWSKI bestimmte ihn (l. c.) direkt durch das Verschwinden und Erscheinen des Meniskus in einem Glasrohr, das mit flüssigem Wasserstoff gefüllt war. Er erhielt den Druck 15 Atm. beim Verschwinden und 13,4 beim Erscheinen des Meniskus, so daß der kritische Druck des Wasserstoffes in diesen Grenzen liegt. Es ist überraschend, wie diese Zahlen für ϑ und π mit den oben angegebenen, von WROBLEWSKI berechneten übereinstimmen. Doch soll das[5] auf sich kompensierenden Fehlern beruhen (?).

32. Die Untersuchungen über die bei gewöhnlicher Temperatur existierenden Flüssigkeiten waren nun hauptsächlich darauf gerichtet, das vollständige Verhalten der Dämpfe im ungesättigten und gesättigten Zustand bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, also eine vollständige experimentelle Kenntnis der Isothermen der Dämpfe zu erlangen. In dieser Richtung arbeiteten in England nach dem Vorbild von ANDREWS hauptsächlich RAMSAY und YOUNG, welche eine Reihe von reinen Flüssigkeiten untersuchten, und in Italien BATTELLI. Zum Teil untersuchten sie dieselben Flüssigkeiten. Sie erhielten, indem sie die Grenzisotherme vollständig bestimmten, nicht bloß die kritische Temperatur, sondern auch die kritischen Drucke und Volumina. Sie fanden für:

	RAMSAY und YOUNG[6]			BATTELLI[7]		
	ϑ	π (mm)	$\varphi \frac{ccm}{g}$	ϑ	π (mm)	$\varphi \frac{ccm}{g}$
Äther	194,8°	27060		197,0°	27184	4,82
Methylalkohol . .	240,0	59760				
Äthylalkohol . . .	243,1	47850		241,4	47348	4,38
Propylalkohol . .	263,7	38120				
Essigsäure	321,6	43400	2,46			
Schwefelkohlenstoff .				273,05	55380	2,651
Wasser				364,3	147900	4,812

[1] S. WROBLEWSKI, Wien. Ber. **97**. 1321. 1885. — [2] K. OLSZEWSKI, Auszug d. Ak. d. Wiss. Krakau. Mai 1891; Beibl. **17**. 98; s. W. NATANSON, Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 43. 267. 1895. — [3] K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. **56**. 133. 1895. — [4] K. OLSZEWSKI, DRUDEs Ann. **17**. 986. 1905. — [5] K. OLSZEWSKI, l. c. — [6] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. **176**. 123. 1886 (Äthylalkohol); **178**. 57. 1887 (Äther); **178**. 313 (Methylalkohol); **180**. 137. 1889 (Propylalkohol); Trans. Chem. Soc. **49**. 790. 1886 (Essigsäure). — [7] A. BATTELLI, Mem. delle Acc. di

Digitized by Google

Durch eine ebensolche, sehr ausführliche Untersuchung der Isothermen bestimmte AMAGAT[1] die kritischen Konstanten der Kohlensäure nochmals genau und fand

$\vartheta = 31{,}35$, $\pi = 72{,}9$ Atm., δ (kritische Dichte, bezogen auf Wasser $= 0{,}464$.

33. Die Untersuchungen von RAMSAY und YOUNG wurden dann von YOUNG allein und mit anderen Beobachtern zusammen festgesetzt, welcher aber meistens nicht die Isothermen vollständig, sondern nur die Dampfspannungen und die spezifischen Volumina einer Reihe von Substanzen bis zur kritischen Temperatur ermittelte, nämlich von Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Fluorbenzol[2], dann von Kohlenstofftetrachlorid und Zinnchlorid[3], ferner von zehn niedrigen Estern[4], endlich von einigen Kohlenwasserstoffen.[5] Ganz besondere Sorgfalt legte YOUNG auf die Reindarstellung der benutzten Substanzen. Über die Art der Reinigung sei auf die in dem Aufsatz „Beobachtungsmaterial über Dampfspannungen“ gemachten Angaben verwiesen. Im allgemeinen zeigt es sich, daß die Resultate über kritische Temperaturen von NADEJDINE und die von YOUNG bei den gleichen untersuchten Stoffen gut übereinstimmten, so daß diese als die zuverlässigsten anzusehen sind.

34. CAILLETET und COLARDEAU[6] bestimmten nach ihrer oben (p. 842) angegebenen Methode die kritische Temperatur des Wassers zu $\vartheta = 365{,}0$ und den kritischen Druck zu 200,5 Atm.

35. Weitere ausführliche Untersuchungen über die kritischen Bestimmungsstücke wurden in den letzten Jahren angestellt. Die kritischen Temperaturen und Drucke vieler Substanzen hat ALTSCHUL[7] durch Beobachtung des Verschwindens des Meniskus bestimmt, wobei die Drucke mit einem DESGOFFEschen Manometer gemessen wurden. Nach dem gleichen Verfahren hat FERRETTO[8] einige kritische Temperaturen bestimmt. Dann haben GUYE und MALLET[9] ebenfalls die Methode von ALTSCHUL, die genau und bequem ist, angewendet, um namentlich die kritischen Stücke von Substanzen zu messen, die sich bei hoher Temperatur leicht zersetzen.

Die ausführlichen Versuche von DE HEEN[10], die ebenfalls in den unten stehenden Tabellen teilweise verzeichnet sind, geben zum Teil von den anderen sehr abweichende Resultate. Es scheint, daß die mangelnde Reinheit der Substanzen der Grund zu diesen Abweichungen ist.

Die Resultate aller dieser Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammen mit den Literaturangaben angeführt.

36. Außer diesen experimentellen Bestimmungen der kritischen Konstanten sind noch vielfache Versuche gemacht worden, dieselben theoretisch zu bestimmen, zum Teil aus der Darstellung der Isothermen durch eine Gleichung von der Form der VAN DER WAALSschen oder CLAUSIUSschen, zum Teil durch Berechnungen aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten. Letztere Beziehungen sind von

---

Torino (2) **40** (Äther); **41** (Schwefelkohlenstoff und Wasser); **44** (Äthylalkohol). Siehe die Bemerkungen von W. S. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **37.** 215. 1894 gegen die Heizmethode und die Reinheit der Substanzen, die BATTELLI angewendet hat.

[1] E. H. AMAGAT, C. R. **114.** 1093. 1892; Journ. de Phys. (3) **1.** 288. 1892. — [2] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **55.** 486. 1889; **59.** 125. 1891. — [3] S. YOUNG, ibid. **59.** 511. 903. 1891. — [4] S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **34.** 503. 1892; Journ. Chem. Soc. **63.** 1191. 1893. — [5] G. L. THOMAS und S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **67.** 1071. 1895 (N. Hexan). S. YOUNG, ibid. **71.** 446. 1897 (N. Pentan); Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 193. 1899 (Isopentan); Journ. Chem. Soc. **73.** 675. 1898 (N. Heptan). S. YOUNG u. E. C. FORTEY, ibid. **75.** 873. 1899 (Hexamethylen); **77.** 1126. 1900 (Diisopropyl und Diisobutyl). S. YOUNG, ibid. **77.** 1145. 1900 (N. Oktan). — [6] L. CAILLETET u. E. COLLARDEAU, Journ de Phys. (2) **10.** 333. 1891. — [7] M. ALTSCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 577. 1893. — [8] L. FERRETTO, Gazz. Chim. Ital. **30.** 1. Sem. 296. 1900. — [9] PH. GUYE u. E. MALLET, C. R. **133.** 1287. 1901; **134.** 1902; Arch. des sciences phys. nat. Genève (4) **13.** 30. 129. 274. 462. 1902. — [10] P. DE HEEN, Recherches touchant, la physique comparée. Paris 1888.

Digitized by Google

GULDBERG[1] und THORPE und RÜCKER[2] benutzt worden. GULDBERG[3] hat sogar daraus, unter gewissen Annahmen, die kritischen Temperaturen der Metalle bestimmt, die zwischen 1000 (Quecksilber) und über 3000° liegen sollen. Die Aufstellungen von THORPE und RÜCKER haben zu vielfachen Diskussionen Anlaß gegeben.[4] Die kritischen Dichten vieler Substanzen hat MATHIAS[5] aus einem Durchmessergesetz berechnet.

VI. Gemischte Dämpfe.

a) Mischungsregel.

37. Zwei gemischte Flüssigkeiten zeigen sehr viel kompliziertere Erscheinungen in bezug auf den kritischen Zustand als eine homogene Flüssigkeit. Die Erörterung der interessanten Eigenschaften solcher Gemische (binärer Gemische) wird deswegen in dem letzten Aufsatz dieses Bandes zusammenhängend gegeben, da man das kritische Verhalten nicht ohne Zusammenhang mit dem gesamten Verhalten der gemischten Dämpfe verstehen kann. Hier sei nur auf eine scheinbar einfache Regelmäßigkeit aufmerksam gemacht, welche unter Umständen bei Flüssigkeitsgemischen auftritt.

38. STRAUSS[6] untersuchte die kritischen Temperaturen, d. h. die Temperaturen, bei denen der Meniskus verschwindet, (die man heute als kritische Faltenpunktstemperaturen bezeichnet), bei Mischungen von Alkohol und Äther und fand dabei das Gesetz, daß, wenn α der Prozentgehalt des Alkohols und β der Prozentgehalt des Äthers in der Mischung ist, wenn ferner ϑ_1 und ϑ_2 die absoluten kritischen Temperaturen des Alkohols bezw. Äthers sind, daß sich dann die kritische Temperatur der Mischung einfach nach der Mischungsformel berechnet

$$\vartheta = \frac{\alpha\,\vartheta_1 + \beta.\vartheta_2}{\alpha + \beta} \; .$$

Auch die Mischungen von Alkohol und Wasser zeigten sich dieser Regel unterworfen, so daß es STRAUSS[7] dadurch möglich wurde, die kritische Temperatur des Wassers, die bis dahin nicht bekannt war, zu $\vartheta = 370^0$ zu berechnen. In der Tat wurde sie später nicht sehr abweichend davon zu 364° bestimmt.[8] Auch die Beobachtungen von RAMSAY[9], der für ein Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Äther ($\vartheta_1 = 195{,}5$) und Benzol ($\vartheta_2 = 291{,}7$) die kritische Temperatur $\vartheta = 240{,}7^0$ fand, stimmt mit der STRAUSSschen Regel ziemlich überein, da diese 243,6 erfordern würde.

Die Regel von STRAUSS wurde dann von PAWLEWSKI[10], der die kritischen Konstanten einer großen Reihe von einfachen Körpern und Mischungen untersuchte, bestätigt, und sie wird nach ihm häufig als PAWLEWSKIsche Mischungsregel zitiert.

39. Indes zeigte ANSDELL[11], daß die PAWLEWSKIsche Regel gewöhnlich zu große Werte für die kritische Temperatur der Mischung gibt. Er untersuchte Mischungen von Chlorwasserstoffsäure mit $x^0/_0$ (Gewichtsprozenten) Kohlensäure

---

[1] C. M. GULDBERG, Christianic. Vet. Forhandl. 1882. Nr. 20; Beibl. **7.** 350. — [2] T. E. THORPE und A. W. RÜCKER, Journ. Chem. Soc. **45.** 135. 1884; Beibl. **8.** 478; Chem. News **49.** 189. 1884. — [3] C. M. GULDBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 231. 1887. — [4] D. MENDELEJEFF u. M. AVENARIUS, Beibl. **8.** 808. 1884. A. BARTOLI u. E. STRACCIATI, Phil. Mag. (5) **21.** 431; **22.** 533. 1886. — [5] E. MATHIAS, Journ. de Phys. (3) **2.** 1. 1893. — [6] O. STRAUSS, Journ. d. russ. u. phys.-chem. Ges. **12.** 207. 1880; Beibl. **6.** 282. — [7] O. STRAUSS, Journ. d. phys. u. chem. Ges. **14.** 510. 1882; Beibl. **7.** 676. — [8] F. W. DWELSHAUVERS DERY (Bull. Acc. Belg. **29.** 277. 1898) hat vermittelst dieser Regel aus Mischungen von Alkohol und Wasser und Aceton und Wasser die kritische Temperatur des Wassers zu 368—365° berechnet. — [9] W. RAMSAY, Proc. Roy. Soc. **31.** 194. 1880. — [10] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15.** 460. 2460. 1882; Beibl. **6.** 466; **7.** 351. — [11] G. ANSDELL, Proc. Roy. Soc. **34.** 113. 1882; Beibl. **7.** 257.

Digitized by Google

mittels des CAILLETETschen Apparats und fand folgende Zahlen für die kritische Temperatur ϑ und den kritischen Druck π des Gemenges

x (% CO_2) =	17,18	19,87	25,48	42,44	45,67	74,18	82,14
ϑ =	47,2	45,5	45,1	39,5	38,0	33,8	32,4
π =	92,21	80,52	—	80,28	81,35	77,69	77,23 (Atm.)

Nach der Regel von STRAUSS-PAWLEWSKI hätten die beobachteten ϑ alle größer sein müssen.

40. Diese Frage ist von GALITZINE[1] wieder aufgenommen worden. Er untersuchte Mischungen von Aceton mit Äther und von Schwefelkohlenstoff mit Äther. Die kritische Temperatur des Acetons ergab sich zu $\vartheta_1 = 234,4^0$, die des Äthers zu $\vartheta_2 = 191,8^0$. Die Mischungen hatten folgende kritische Temperaturen, die mit den nach der STRAUSSschen Regel berechneten zusammengesetzt sind:

Mischungen von Aceton und Äther.

Prozentgehalt Äther	Prozentgehalt Aceton	ϑ beobachtet	ϑ nach STRAUSS berechnet
0	100	234,4	—
6,6	93,4	230,1	231,6
14,1	85,9	227,8	228,4
30,7	69,3	218,4	221,3
100,0	0	191,8	—

Die beobachteten Werte sind also stets kleiner, als die nach der Mischungsregel berechneten.

Ebenso ergab sich bei Mischungen von Schwefelkohlenstoff ($\vartheta_1 = 278,1$) mit Äther folgendes:

Prozentgehalt Äther	Prozentgehalt Schwefelkohlenst.	ϑ beobachtet	ϑ nach STRAUSS berechnet
0	100	279,6	—
2,6	97,4	275,1	277,3
11,9	88,1	262,3	269,2
30,7	71,4	240,9	254,5
100	0	191,8	—

Hier sind die beobachteten Werte von ϑ ebenfalls stets kleiner, als die nach der Mischungsregel berechneten, in einem Fall sogar um 14^0.

41. SCHMIDT[2] fand im Gegenteil, daß die Abweichungen bei den von ihm untersuchten Substanzen von der STRAUSS-PAWLEWSKIschen Regel nur unbedeutend und zwar bald positiv, bald negativ sind, so daß sie sich durch Zersetzung der Substanzen erklären lassen. Er fand folgende Werte:

Prozentgehalt		Kritische Temperatur ϑ	
Methylalkohol	Äthylalkohol	Beobachtet	Nach PAWLEWSKI ber.
0	100	193,5	—
22,83	77,17	200,4	204,5
45,67	54,33	212,1	215,7
52,97	47,03	216,2	219,1
180	0	241,9	—

[1] B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** 620. 1890. — [2] C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266.** 266. 1891; Beibl. **16.** 412.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Prozentgehalt		Kritische Temperatur ϑ	
Propylalkohol	Äther	Beobachtet	Nach PAWLEWSKI ber.
100	0	270,5	—
35,16	64,84	224,5	220,6
33,79	66,21	221,2	219,6
19,55	80,45	211,3	208,6
16,37	83,63	208,9	206,1
0	100	193,5	—
Benzol	Äther		
100	0	296,4	—
47,26	52,74	242,3	242,1
36,04	63,96	231,4	230,6
28,36	71,64	224,5	223,7
14,23	85,77	209,9	208,1
0	100	193,5	—
Äthylamin	Benzol		
100	0	185,2	—
32,42	67,58	258,3	260,3
0	100	296,4	—
Diäthylamin	Benzol		
100,0	0	223,0	—
73,19	26,81	241,8	242,6
26,26	73,74	277,4	276,4
0	100	296,4	—
Diäthylamin	Äther		
100	0	222,9	—
46,44	53,56	204,9	207,3
30,49	69,51	203,7	202,7
16,57	83,43	200,2	198,6
10,03	89,97	196,9	196,7
0	100	193,8	—
Diäthylamin	Isopentan		
100	0	222,9	—
65,99	34,01	212,5	212,7
35,12	64,88	204,5	203,5
0	100	193,0	—
Propionsäure	Äther		
100	0	337,6	—
24,74	75,26	231,9	229,4
0	100	193,8	—
Methylacetat	Äther		
100	0	235,8	—
58,96	41,04	217,2	218,4
51,19	48,81	211,9	215,1
21,09	78,91	201,9	202,4
13,61	86,39	198,4	199,3
0	100	193,5	—

Digitized by Google

42. Die PAWLEWSKIsche Regel zeigte sich also im wesentlichen bestätigt. Auch für die Luft, als Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff betrachtet, gilt die PAWLEWSKIsche Regel. Da die kritische Temperatur von Sauerstoff — 118°, die von Stickstoff — 146° ist, so ist die kritische Temperatur der Luft zu — 140,8° zu erwarten und ist in Wirklichkeit zwischen — 140° und — 141° gefunden worden. Indes ist die Mischungsregel nicht unter allen Umständen anwendbar, es gibt im Gegenteil häufig sehr starke Abweichungen von ihr und überhaupt ist die kritische Temperatur einer Mischung etwas anderes, als die eines einfachen Körpers, weil sich die kritischen Eigenschaften bei einer Mischung auf zwei Temperaturen verteilen.

b) Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten über der kritischen Temperatur.

43. Wenn man eine Flüssigkeit, ohne sie molekülweise zu verdampfen, durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur über den kritischen Zustand hinausbringt, so daß sie zu einem Gase wird, ohne verdampft zu sein, und wenn man in der Flüssigkeit feste Körper, etwa Salze, aufgelöst hat, was geschieht dann mit den festen Körpern? Bleiben sie liegen oder lösen sie sich in dem Gase auf? Da die Flüssigkeit ganz stetig aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeführt ist, so ist der Moment nicht einzusehen, in welchem die gelösten Substanzen sich ausscheiden sollten. Diese Frage ist von HANNAY und HOGARTH[1] in Angriff genommen worden. Sie lösten Schwefel in Schwefelkohlenstoff, ferner auch Metallchloride, -bromide, -jodide und organische Substanzen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, und brachten diese über die kritische Temperatur hinaus. Dabei ergab sich, daß die festen Substanzen sich nicht niederschlagen, sondern in den Gasen gelöst bleiben. Die kritische Temperatur wird durch die Anwesenheit der festen Körper erhöht. Die Autoren hofften auf diese Weise imstande zu sein, Kohle gasförmig zu machen und dadurch Diamanten abzuscheiden, allerdings ohne Erfolg. Diese interessanten Versuche sind mit demselben Resultat von PICTET[2], VILLARD[3], ALTSCHUL[4] wiederholt worden.

Indes dürften die Resultate doch durch die bekannten störenden Erscheinungen am kritischen Punkt beeinflußt sein. Bei Erhitzung über den kritischen Punkt fallen die gelösten Teile wieder aus, bleiben aber in der Röhre schweben (ALTSCHUL). Ebenso erklären sich wohl die Resultate von BERTRAND und LECARME[5], welche Alazarin in Alkohol oder Kaliumbichromat in Wasser lösten und fanden, daß nach Erreichung der kritischen Temperatur die Färbung in der ganzen Ausdehnung der Röhre vorhanden ist, woraus zu schließen, daß die ganze Röhre mit einem feinen Gemisch von Wasser und Dampf erfüllt ist.

VII. Allgemeine Beziehungen der kritischen Konstanten.

44. Wenn man das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz nicht auf 1 g einer Substanz, sondern auf ein Grammolekül bezieht, und unter ω das Volumen von einem Grammolekül unter dem Drucke p und bei der Temperatur T versteht, so wird (s. oben p. 616):

$$p\omega = HT \quad ,$$

wo H für alle Substanzen denselben Wert $8{,}262 \cdot 10^7$ (im C.G.S.-System) besitzt.

[1] J. B. HANNAY u. J. HOGARTH, Proc. Lond. Soc. 30. 178. 484. 1880. — [2] R. PICTET, C. R. 120. 64. 1895. — [3] P. VILLARD, ibid. 120. 182. 1895; s. a. J. M. TALMADGE, Journ. f. phys. Chem. 1. 547. 1897. — [4] M. ALTSCHUL, Ztschr. f. kompr. u. flüss. Gase 1. 207. 1898. — [5] G. BERTRAND und J. LECARME, C. R. 141. 320. 1905; s. C. RAVEAU, ibid. 141. 348. 1905.

Digitized by Google

Es wird also

$$\omega = \frac{HT}{p} \quad .$$

Würde das Gas bei dem kritischen Drucke π und bei der kritischen Temperatur ϑ noch dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz gehorchen, so hätte es dabei ein Volumen

$$\tilde{\omega} = \frac{H\vartheta}{\pi} \quad .$$

In Wirklichkeit aber hat das Gas am kritischen Punkte das Molekularvolumen Ω, welches für viele Substanzen experimentell bestimmt ist, hauptsächlich aus dem MATHIASschen Durchmessergesetz. Das reziproke Verhältnis des beobachteten Molekularvolumens Ω zu dem berechneten $\tilde{\omega}$ am kritischen Punkt

$$\varepsilon = \frac{\tilde{\omega}}{\Omega}$$

ist zugleich das Verhältnis der wirklichen Dichte δ der Substanz im kritischen Punkte zu der nach dem MARIOTTE-GAY-LUSTACschen berechneten d. Denn es ist, wenn M das Molekulargewicht der Substanz bedeutet:

$$\delta = \frac{M}{\Omega} \;, \qquad d = \frac{M}{\tilde{\omega}} \;, \qquad \text{also} \qquad \varepsilon = \frac{\delta}{d} = \frac{H\vartheta}{\pi\,\Omega} \quad .$$

Dieses Verhältnis ist nun, wie YOUNG gezeigt hat, bei den meisten untersuchten Substanzen konstant = ca. 3,7, wodurch eine sehr allgemeine Beziehung für verschiedene Substanzen gefunden ist. Um diese Konstanz zu zeigen, sind im folgenden die Werte von $\pi\Omega/\vartheta$ aus den Beobachtungen zusammengestellt (wobei π in Millimeter Hg gerechnet ist; um es mit dem obigen Werte für H in Übereinstimmung zu bringen, muß man π mit $1018650/760$ multiplizieren) und die daraus berechneten Werte von $\varepsilon = \delta/d$.[1]

Substanzen	$\frac{\pi\Omega}{\vartheta}$	$\frac{\delta}{d}$	Substanzen	$\frac{\pi\Omega}{\vartheta}$	$\frac{\delta}{d}$
Fluorbenzol	16390	3,79	Methylformiat	15840	3,93
Chlorbenzol	16380	3,77	Äthylformiat	15990	3,88
Brombenzol	16270	3,80	Methylacetat	15750	3,94
Jodbenzol	16360	3,78	Propylformiat	16070	3,87
Benzol	16610	3,71	Äthylacetat	15730	3,95
Tetrachlorkohlenstoff	16940	3,65	Methylpropionat	15920	3,90
Zinnchlorid	16630	3,76	Propylacetat	15760	3,94
Äther	11290	3,83	Äthylpropionat	15830	3,92
			Methylbutyrat	15960	3,90
			Methylisobutyrat	16070	3,87
Methylalkohol	13750	4,52	Normales Pentan	16055	3,734
Äthylalkohol	15470	4,02	Isopentan	16052	3,827
Propylalkohol	15460	4,02	Hexan	15837	3,765
Essigsäure	12440	5,00	Normales Heptan	15473	3,860
			Hexamethylen	16803	3,703

Man ersieht, daß $\pi\Omega/\vartheta$ tatsächlich bei den meisten Stoffen nahezu denselben Wert hat, aber für einige Substanzen ist eine erhebliche Abweichung vorhanden.

45. Für die acht Substanzen der ersten Reihe schwankt δ/d zwischen 3,65 und 3,83, also um 4 %.

[1] Die Quellenangaben für die einzelnen Substanzen sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Digitized by Google

Für die vier mittleren Substanzen zwischen 4,02 und 5,0 um 19 %.

Für die zehn Ester zwischen 3,87 und 3,95 um 2 %.

Der große Wert 5,0 für Essigsäure, welche sich bekanntlich beim Erhitzen chemisch verändert, legt die Vermutung nahe, daß überhaupt große Abweichungen von dem Werte 3,75 darauf beruhen, daß das Molekül der Substanz beim Erhitzen sich ändert, durch Assoziation oder meistens durch Dissoziation.

46. Es ist von Interesse, daß der Wert 3,7 für das Verhältnis der Dichten ein bedeutend größerer ist, als er aus dem VAN DER WAALSschen Gesetze folge.

In der Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

ist R umgekehrt dem Molekulargewicht der Substanz.

Aus den kritischen Stücken folgt bekanntlich

$$\varphi = 3b \quad , \qquad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \quad , \qquad \vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{bR} \quad ,$$

also

$$R\vartheta = \frac{8}{3}\pi\varphi \qquad \text{oder} \qquad \frac{\pi\varphi}{\vartheta} = \frac{3}{8}R \quad .$$

Setzt man $R = H/M$, wo M das Molekulargewicht ist, und versteht man wieder unter Ω das kritische Molekularvolumen, so hat $\pi\Omega/\vartheta$ für alle Substanzen denselben Wert: $\frac{3}{8}H$. Bei der Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes wäre aber $\pi\bar{\omega}/\vartheta = H$. Also ergibt sich wieder das Verhältnis der Dichte der Substanz im kritischen Zustand δ, zu der im Normalzustand d:

$$\frac{\delta}{d} = \frac{8}{3} = 2{,}67 \quad ,$$

also auch für alle Substanzen gleich, aber kleiner als es tatsächlich ist.

DIETERICI[1] hat gezeigt, daß auch dann, wenn man die Größe b nicht als konstant annimmt, sondern ihr die aus theoretischen Überlegungen zulässige Abhängigkeit vom Volumen zuschreibt, daß auch dann δ/d sich höchstens $= 3$ ergibt. Er führte zugleich zwei andere Formen der Zustandsgleichung an, bei welchen sich δ/d den Beobachtungen entsprechend gleich 3,7 ergeben würde, nämlich:

$$\left(p + \frac{a}{v^{\frac{5}{3}}}\right)(v = b) = RT \qquad \text{oder} \qquad p(v - b) = RTe^{-\frac{C}{RTv}} \quad .$$

Aus der ersten ergibt sich, bei Konstanz von b, $\delta/d = 3{,}75$, aus der zweiten $= 3{,}695$.

47. Während sich diese Übereinstimmung bei der kritischen Dichte tatsächlich bei allen genau untersuchten Substanzen genau oder mit großer Annäherung erfüllt zeigt, ist das anders mit gewissen Beziehungen, welche einzelne Beobachter aus unvollkommenem Material entnehmen zu können glaubten.

Schon die oben erwähnte Regel von PAWLEWSKI (p. 850), daß die kritischen Temperatur bei homologen Reihen immer um dieselbe Konstante von der normalen Siedetemperatur abweicht, ist nicht streng und nicht durchgängig richtig.

Eine andere angenäherte Beziehung ist die GULDBERGsche Regel, daß das Verhältnis der absoluten kritischen Temperatur zur absoluten normalen Siedetemperatur bei allen Substanzen nur zwischen 1,40 und 1,66 variiert.[2] Auch sie

[1] C. DIETERICI, WIED. Ann. 69. 685. 1895. — [2] N. M. RODSEWITSCH, Beibl. 23. 549. 1899. O. CHWOLSON, ibid. 23. 550. Ebenso L. FERRETTO, Gazz. Chim. Ital. 30. I. Sem. 296. 1900.

Digitized by Google

ist, wenn auch in vielen Fällen, doch nicht allgemein gültig. Es müßte z. B. die kritische Temperatur des Quecksilbers unter 800° liegen, während sie in Wirklichkeit jedenfalls über 880°, vermutlich über 1000° liegt. Abgesehen davon ist die Grenze zwischen den Verhältnissen 1,40 und 1,66 eine so große, daß man dadurch auch, wenn die Regel gilt, doch nur sehr rohe Werte für die kritische Temperatur einer Substanz erhält.

Nicht anders ist es mit den Beziehungen zwischen der absoluten Schmelztemperatur und der absoluten kritischen Temperatur.

CLARKE[1] hat die absoluten Temperaturen des kritischen Punktes mit denen des Schmelzpunktes verglichen und gefunden, daß dieses Verhältnis λ für neun Stoffe = 2 ist, nämlich für N_2, CO, Argon, CH_4, HCl, H_2S, NH_3, Benzol. Für C_2N_2, N_2O_4, NO, N_2O ist $\lambda = 1,7$. Für o- und m-Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol ist $\lambda = 2,80$, für CS_2 $= 1,81$, für Äther $= 3,06$. Für die übrigen Stoffe liegt λ zwischen 2,2 und 3,0.

Die Verhältnisse gehen also sehr weit auseinander.

VIII. Die Konstanten der van der Waalsschen Formel aus den kritischen Daten berechnet.

48. Die beiden Konstanten a und b der VAN DER WAALSschen Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

lassen sich zunächst durch die Abweichungen der Gase vom idealen Gaszustand berechnen. Sie lassen sich aber weiter durch die kritischen Konstanten berechnen, wobei man jedoch abweichende Resultate erhält, je nach der Kombination der zwei von den drei Größen ϑ, π, φ, die man zur Berechnung wählt. Denn da das auf das Molekularvolumen bezogene Verhältnis $\vartheta/\pi\varphi$ nach VAN DER WAALS 2,67, nach den Beobachtungen aber mindestens 3,75 ist, so hängen die Werte der Konstanten wesentlich von der Wahl dieser zwei Bestimmungsstücke ab. Die Berechnung der Konstanten a und b aus den kritischen Stücken ist aber trotz der Willkür, die sie läßt, eine einfachere und bequemere, als die aus den Abweichungen vom Gasgesetz und sie kann also zur ungefähren Orientierung über die Werte von a und b dienen. Eine Konstanz von a und b ist ja überhaupt, wie die eingehende Anwendung der VAN DER WAALSschen Formel gezeigt hat, nicht vorhanden, es kann sich also nur darum handeln, die ungefähren Werte der Konstanten nach gleichartiger Berechnung zusammenzustellen.

49. GUYE und FRIEDRICH[2] haben nun aus ϑ und π, kritischer Temperatur und kritischem Druck, für 107 Körper, für welche Beobachtungen vorliegen, die Konstanten a und b berechnet. Die Einheiten kann man dabei noch in verschiedener Weise wählen.

VAN DER WAALS selbst wählt 1 Atm. als Einheit des Druckes und als Einheit des Volumens dasjenige, welches die angewendete Substanzmenge bei $P = 1$ Atm. und $t = 0°$ C hat. Dann wird

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \quad .$$

Die kritischen Konstanten werden

$$\varphi = 3b \quad , \quad \pi = \frac{8}{27}\frac{a}{b^2} \quad , \quad \vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{273}{(1 + a)(1 - b)} \quad .$$

[1] F. W. CLARKE, Am. Chem. Journ. **18**. 618. 1896. — [2] PH. A. GUYE u. L. FRIEDRICH, Arch. des sciences phys. et nat. Genève (4) **9**. 505. 1905.

Digitized by Google

Aus π und ϑ ergibt sich dann eine Gleichung dritten Grades zur Bestimmung von b bezw. a. Die Verfasser nennen die nach diesen Gleichungen berechneten Konstanten: bezogen auf das Anfangsvolumen als Einheit.

Schreibt man zweitens die VAN DER WAALSsche Gleichung in der gewöhnlichen Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

so kann man sie auf den Fall anwenden, daß das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz gehorcht. R ist dann die gewöhnliche Gaskonstante, welche der Dichtigkeit des Gases umgekehrt proportional ist. R ist also anderweitig schon bekannt. Indem man als angewendete Menge 1 g oder 1 Grammolekül und die Atmosphäre als Druckeinheit nimmt, berechnet man a und b aus den Gleichungen

$$\pi = \frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2} \quad , \qquad \vartheta = \frac{8}{27}\,\frac{a}{Rb} \quad .$$

Es hat dann b die Einheit cm^3/g, und a die Einheit Atm. cm^6/g^2.

Im folgenden sind die Konstanten aus 107 Beobachtungen in den genannten Einheiten zusammengestellt, wie sie von GUYE und FRIEDRICH berechnet sind.[1]

Nr.	Substanz	Formel	Anfangsvolumen		Grammolekül		Gramm	
			a	b	$a \cdot 10^{-6}$	b	$a \cdot 10^{-1}$	b
1	Ammoniak . . .	NH_3	0,00810	0,00162	4,01	36,0	1386	2,11
2	„ . . .	„	830	165	4,11	36,7	1417	2,16
3	Methylamin . . .	NH_2CH_3	0,01476	276	7,40	61,0	751	1,97
4	Dimethylamin . .	$NH(CH_3)_2$	1981	362	9,65	79,9	475	1,77
5	Äthylamin	$NH_2C_2H_5$	1784	316	9,44	75,7	465	1,68
6	Trimethylamin . .	$N(CH_3)_3$	2710	495	13,0	108	373	1,84
7	n-Propylamin . .	$NH_2C_3H_7$	2859	460	13,7	101	393	1,71
8	Diäthylamin . . .	$NH(C_2H_5)_2$	3588	576	17,0	125	318	1,72
9	Triäthylamin . . .	$N(C_2H_5)_3$	5885	852	26,8	182	262	1,80
10	Dipropylamin . . .	$NH(C_3H_7)_2$	6114	855	27,7	182	271	1,80
11	Methyläther . . .	$(CH_3)_2O$	1653	328	8,08	72,5	381	1,574
12	Äthylmethyläther .	$CH_3—O—C_2H_5$	2473	445	11,96	97.8	332	1,629
13	Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	3688	619	17,44	34,7	317,8	1,818
14	Methylformiat . .	HCO_2CH_3	2355	384	11,38	84,34	314,2	1,401
15	Äthylformiat . . .	$HCO_2C_2H_5$	3302	511	15,68	111,4	286,0	1,504
16	Methylacetat . . .	$CH_3CO_2CH_3$	3316	515	16,10	112,3	287,5	1,517
17	Propylformiat . . .	$HCO_2C_3H_7$	4388	637	20,52	137,8	264,6	1,564
18	Äthylacetat . . .	$CH_3CO_2C_2H_5$	4383	654	20,47	141,3	263,9	1,604
19	Methylpropionat .	$C_2H_5CO_2CH_3$	4330	637	20,24	137,7	260,8	1,563
20	Propylacetat . . .	$CH_3CO_2C_3H_7$	5659	795	25,86	169,9	248,0	1,664
21	Äthylpropionat . .	$C_2H_5CO_2C_2H_5$	5582	790	25,55	168,9	245,1	1,654
22	Methylbutyrat . .	$C_3H_7CO_2CH_3$	5577	777	25,52	166,2	244,8	1,628
23	Methylisobutyrat . .	$C_3H_7CO_2CH_3$	5339	764	24,52	163,7	235,2	1,603
24	Fluorbenzol . . .	C_6H_5Fl	4272	596	19,95	128,7	216,2	1,340
25	Chlorbenzol . . .	C_6H_5Cl	5580	680	25,54	145,5	201,8	1,293
26	Benzol	C_6H_6	3984	555	18,71	120,3	307,0	1,541
27	„	„	3827	532	18,02	115,4	295,7	1,479
28	Toluol	$C_6H_5CH_3$	5240	684	24,08	146,4	283,9	1,590
29	Äthylbenzol . . .	$C_6H_5C_2H_5$	6342	785	28,63	166,8	254,2	1,572
30	Orthoxylol . . .	$o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$	6852	830	30,00	175,6	272,7	1,654
31	Metaxylol	$m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$	6795	838	30,39	177,3	269,9	1,671
32	Paraxylol	$p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$	6945	857	30,96	181,0	275,0	1,706
33	Propylbenzol . . .	$C_6H_5C_3H_7$	8212	971	35,89	202,9	248,8	1,689
34	Cumol	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	8147	968	35,68	202,6	247,3	1,687

[1] Über die Berechnungsweise der Konstanten s. G. HÄNTZSCHEL, DRUDES Ann. **16**. 565. 1905. J. P. KUENEN, ibid. **17**. 189. 1905.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Substanz	Formel	Anfangsvolumen		Grammolekül		Gramm	
			a	b	$a \cdot 10^{-6}$	b	$a \cdot 10^{-1}$	b
35	Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5)	8012	495	34,35	193,0	243,7	1,649
36	Pseudocumol . . .	$C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 2,4)	8396	967	36,65	202,2	254,1	1,684
37	Isobutylbenzol . .	$C_6H_5C_4H_9$	8947	1033	38,63	214,5	214,7	1,599
38	Cymol	$C_6H_4CH_3C_3H_7$	9921	1133	42,20	233,8	234,5	1,743
39	Normalpentan . .	C_5H_{12}	4481	0,00743	20,93	160,7	402,5	2,225
40	Isopentan	C_5H_{12}	3829	653	18,07	141,8	347,6	1,966
41	„	„	3887	661	18,33	143,6	352,5	1,991
42	Isoamylen	C_5H_{10}	3915	654	18,10	140,6	368,9	2,007
43	Hexan	C_6H_{14}	5383	820	24,75	175,9	333,6	2,042
44	„	„	5300	816	24,41	173,6	329,6	2,015
45	Heptan	C_7H_{16}	6876	974	30,85	206,2	307,6	2,059
46	Oktan	C_8H_{18}	8351	1108	36,58	231,9	280,6	2,031
47	Dekan	$C_{10}H_{22}$	0,11130	1421	48,59	290,7	240,3	2,044
48	Chlormethyl . . .	CH_3Cl	0,01363	0,00263	6,85	58,27	262,7	1,154
49	Chloräthyl	C_2H_5Cl	2264	394	10,92	86,55	262,6	1,342
50	„	„	2319	404	11,22	88,88	269,7	1,378
51	Chlornormalpropyl .	C_3H_7Cl	2961	473	14,16	103,4	229,8	1,318
52	Hexylen	$(CH_2)_6$	4703	661	21,84	142,5	320,3	1,726
53	Wasser	H_2O	1204	147	5,95	33,60	1830	1,865
54	„	„	1178	151	5,77	32,65	1780	1,812
55	Methylalkohol . .	CH_3OH	1959	304	9,53	67,05	928,8	2,093
56	Äthylalkohol . . .	C_2H_5OH	2512	385	15,32	84,41	570,0	1,834
57	Propylalkohol . .	C_3H_7OH	3529	504	16,32	109,8	452,4	1,828
58	Essigsäure	CH_3CO_2H	3737	492	17,60	106,9	488,4	1,760
59	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	4184	586	19,20	126,9	81,53	0,827
60	Zinnchlorid . . .	$SnCl_4$	5926	771	26,94	164,3	39,75	0,631
61	Phosphorwasserstoff .	H_3P	0,00953	0,00235	4,72	52,2	408	1,54
62	Schwefelwasserstoff .	H_2S	887	191	4,40	42,5	378	1,25
63	Chlorwasserstoff . .	HCl	726	180	3,62	40,2	272	1,10
64	„ . .	„	704	174	3,50	38,8	263	1,07
65	Thiophen	C_4H_4S	4457	588	20,86	127,3	308,9	1,549
66	Schwefelkohlenstoff .	CS_2	2412	350	11,63	76,89	159,5	1,010
67	Cyan	$(CN)_2$	1480	298	7,26	65,0	268	1,269
68	Acetylen	C_2H_2	810	210	4,02	46,8	593	1,80
69	Methan	CH_4	379	160	1,89	35,7	737	2,23
70	Äthan	C_2H_6	1208	315	5,97	69,92	661	2,33
71	Kohlensäure . . .	CO_2	0,00727	192	3,612	42,84	185,7	0,971
72	Schweflige Säure .	SO_2	1345	251	6,61	55,7	161	0,870
73	Stickoxydul . . .	N_2O	750	195	3,72	43,4	192	0,987
74	„ . . .	„	723	189	3,62	42,3	187	0,961
75	Stickoxyd	NO	257	115	1,29	25,9	143	0,862
76	Sauerstoff	O_2	272	142	1,37	31,8	133	0,994
77	„	„	266	139	1,33	31,2	130	0,973
78	Argon	Ar	260	138	1,30	30,82	81	0,771
79	Kohlenoxyd . . .	CO	274	168	1,38	37,7	176	1,35
80	„ . . .	„	284	172	1,43	38,6	182	1,39
81	Stickstoff	N_2	276	166	1,30	37,1	166	1,32
82	„	„	260	176	1,39	39,5	177	1,51
83	Wasserstoff . . .	H_2	038	088	0,211	19,75	516	9,28
84	Diisopropyl[1] . . .	C_6H_{14}	0,05008	0,00777	23,08	166,8	311,2	1,937
85	Oktan	C_8H_{18}	8574	1135	37,35	236,9	286,6	2,075
86	Diisobutyl	C_7H_{16}	7531	1066	34,97	229,7	268,1	2,011

[1] Von hier an F. GUYE u. L. FRIEDRICH, Arch. des sciences phys. naturell. Genève (4) 13. 559. 1902.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Substanz	Formel	Anfangsvolumen a	Anfangsvolumen b	Grammolekül $a \cdot 10^{-6}$	Grammolekül b	Gramm $a \cdot 10^{-1}$	Gramm b
87	Durol	$(C_6H_6)(CH_3)_4$	1046	1164	45,36	242,4	252,2	1,808
88	Diphenylmethan .	$(C_6H_5)_2CH_2$	1419	1365	38,25	224,1	135,3	1,333
89	Naphthalin . . .	$C_{10}H_8$	0887	0915	39,79	193,8	242,5	1,513
90	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	1224	1194	52,81	248,0	222,5	1,609
91	m-Kresol	$C_6H_4(CH_3)OH$	0,00683	0,00750	31,41	160,8	268,8	1,487
92	Anisol	$C_6H_5OCH_3$	616	744	28,35	159,6	242,6	1,476
93	Phenetol	$C_6H_5OC_2H_5$	786	928	35,20	196,4	236,1	1,609
94	Anilin	$C_6H_5NH_2$	567	633	26,54	137,1	319,7	1,583
95	„	„	566	633	26,51	136,9	319,2	1,581
96	Dimethylanilin . .	$C_6H_5N(CH_3)_2$	832	925	37,30	195,9	254,3	1,618
97	„ . .	„	844	937	37,78	198,2	257,6	1,637
98	Dimethyl-o-toluidin . .	$C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$	936	1061	41,15	222,5	225,4	1,647
99	Acetonitril	CH_3CN	370	536	17,59	116,9	104,5	2,847
100	Propionitril . . .	C_2H_5CN	460	642	21,49	138,8	711,0	2,522
101	Butyronitril . . .	C_3H_7CN	559	744	25,74	159,7	539,8	2,312
102	Capronitril . . .	$C_5H_{11}CN$	764	938	34,19	198,5	362,7	2,044
103	Benzonitril . . .	C_6H_5CN	733	808	33,42	172,5	315,0	1,675
104	Kohlenoxysulfid . .	COS	126	267	6,24	58,2	173	0,970
105	Argon	Ar	256	134	1,30	30,2	81,3	0,758
106	Krypton	Kr	460	177	2,32	39,8	34,8	0,485
107	Xenon	X	823	231	4,11	51,6	25,1	0,403

51. Wenn man andere Einheiten nimmt, so kommt statt a und b vielmehr $a_1 = \alpha a$ und $b_1 = \beta b$, zugleich wird aus R vielmehr $R_1 = \gamma R$. Darin haben α, β, γ folgende Werte:

Einheiten	α	β	γ
cm^3-Atm.	1	1	1
cm^3-mm Hg	760	1	760
Liter-Atm.	0,000001	0,001	0,001
Liter-mm Hg	0,00076	0,001	0,760

Beispiel: Methylamin 1. Grammolekül, cm^3-Atm.

$$\left(p + \frac{7400000}{v^2}\right)(v - 61,0) = 82,09\, T$$

2. Liter-mm Hg

$$\left(p + \frac{5620}{v^2}\right)(v - 0,061) = 62,39\, T \quad .$$

IX. Tabellen.

In den folgenden Tabellen sind die bekannten kritischen Daten zusammengestellt. Wertlose Resultate sind fortgelassen worden. Die kritischen Temperaturen ϑ sind in Celsiusgraden, die kritischen Drucke π in Atmosphären, die kritischen Volumina φ in Teilen des Volumens, welches 1 g der gasförmigen Substanz bei 0° und 760 mm Druck einnimmt, angegeben, die kritischen Dichten δ sind auf Wasser von 4° bezogen. Das Volumen in Kubikzentimetern, welches 1 g der Substanz im kritischen Zustand annimmt, ist also $= 1/\delta$. Sehr zuverlässige Bestimmungen sind zum Teil durch fetten Druck ausgezeichnet.

Digitized by Google

A. Verflüssigte Gase.

(Stoffe, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind.)

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Acetylen	37,05	68,0	—	—	ANSDELL[1]
"	35,25	61,0	—	—	KUENEN[2]
Äthan	35,0	45,2	—	—	DEWAR[3]
"	34,5	50,0	—	—	HAINLEN[4]
"	34,0	50,2	—	—	OLSZEWSKI[5]
"	32,0	48,8	—	—	KUENEN[6]
Äthylen	9,2	58,0	—	—	VAN DER WAALS[7]
"	10,1	51,0	—	—	DEWAR[3]
"	13,0	—	—	—	CAILLETET[8]
"	—	—	0,00569	0,21	CAILLETET u. MATHIAS[9]
"	8,8	48,5	—	0,212	AMAGAT[10] (aus korresp. Zust. berechnet)
Ammoniak	130,0	115,0	—	—	DEWAR[3]
"	131,0	110,3	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS[11]
"	132,35	—	—	—	CENTNERSZWER[12]
Argon	−121	50,6	—	—	OLSZEWSKI[13]
"	−117,4	52,9	—	—	RAMSAY und TRAVERS[14]
Bromwasserstoff	91,3	—	—	—	ESTREICHER[15]
Chlor	141,0	83,9	—	—	DEWAR[3]
"	148,0	—	—	—	LADENBURG[16]
"	140,0	93,5	—	—	KNIETSCH[17]
Chlorwasserstoff	51,25	86,0	—	—	ANSDELL[18]
"	51,50	96,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS[11]
"	52,3	86,0	—	0,61	DEWAR[3]
"	51,5	—	—	—	ESTREICHER[15]
"	52	83,0	—	—	LEDUC u. SACERDOTE[19]
Cyan	124,0	61,7	—	—	DEWAR[3]
Jodwasserstoff	150,7	—	—	—	ESTREICHER[15]
Isobutylen	150,7	—	—	—	NADEJDINE[20]
Kohlenoxyd	−141,1	35,9	—	—	WROBLEWSKI[21]
"	−139,5	35,5	—	—	OLSZEWSKI[22]
Kohlensäure	31,1	73,0	—	—	ANDREWS[23]
"	31,92	77,0	0,0066	—	ANDREWS[24]
"	—	—	0,00428	0,45	CAILLETET u. MATHIAS[9]
"	31,35	72,9	—	0,464	AMAGAT[25]
"	31,40	—	—	—	CHAPPUIS[26]
Krypton	− 62,5	54,2	—	—	RAMSAY u. TRAVERS[14]
Luft	−140,0	39,0	—	—	OLSZEWSKI[27]
"	−141,0	39,2	—	—	WROBLEWSKI[28]
"	−140,7	35,9	—	0,344	AMAGAT[10] (aus korresp. Zust. berechnet)

[1] G. ANSDELL, Proc. Roy. Soc. **29.** 209. 1879. — [2] J. P. KUENEN, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 678. 1897. — [3] J. DEWAR, Phil. Mag. (5) **18.** 210. 1884. — [4] A. HAINLEN, LIEB. Ann. **282.** 229. 1894. — [5] K. OLSZEWSKI, Chem. Ber. **27.** 3305. 1894. — [6] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) **40.** 173. 1895. — [7] J. D. VAN DER WAALS, Beibl. **4.** 704. 1880. — [8] L. CAILLETET, C. R. **94.** 1224. 1882. — [9] L. CAILLETET u. E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) **5.** 549. 1886. — [10] E. H. AMAGAT, C. R. **123.** 83. 1896. — [11] C. VINCENT u. J. CHAPPUIS, Journ. de Phys. (2) **5.** 58. 1886. — [12] M. CENTNERSZWER, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 426. 1903. — [13] K. OLSZEWSKI, ibid. **16.** 380. 1895. — [14] W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS, Phil. Trans. **197.** 47. 1901; Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 671. 1903. — [15] TH. ESTREICHER, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 605. 1896. — [16] A. LADENBURG, Chem. Ber. **11.** 818. 1878. — [17] R. KNIETSCH, LIEB. Ann. **259.** 100. 1890. — [18] G. ANSDELL, Chem. News **41.** 75. 1880. [19] A. LEDUC und P. SACERDOTE, C. R. **125.** 397. 1897. — [20] A. NADEJDINE, Beibl. **7.** 678. 1883. — [21] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. **20.** 251. 1883. — [22] K. OLSZEWSKI, C. R. **99.** 706 1884. — [23] TH. ANDREWS, Phil. Trans. **159.** 583. 1869. — [24] TH. ANDREWS, ibid. **166.** 421. 1876. — [25] E. H. AMAGAT, C. R. **114.** 1093. 1892. — [26] J. CHAPPUIS, ibid. **118.** 976. 1894. — [27] K. OLSZEWSKI, ibid. **99.** 184. 1884. — [28] S. v. WROBLEWSKI, Wien. Ber. **92.** 641. 1885.

Digitized by Google

A. Verflüssigte Gase (Fortsetzung).

(Stoffe, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind.)

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methan	− 81,8	54,9	—	—	Olszewski [1]
„	− 95,5	50,0	—	—	Dewar [2]
Phosphorwasserstoff	52,8	64,0	—	—	Leduc u. Sacerdote [3]
Propan	97	44,0	—	—	Olszewski [4]
„	102 (?)	48,5	—	—	Hainlen [5]
Propylen	90,2	—	—	—	Nadejdine [6]
Sauerstoff	− 118,0	50,0	—	—	Wroblewski [7]
„	− 118,8	50,8	—	—	Olszewski [8]
„	—	—	—	0,6044	Wroblewski [9]
„	—	—	—	0,65	Dewar [2]
„	—	—	—	0,65	Cailletet u. Hautefeuille [10]
Schwefelwasserstoff	100,0	91,9	—	—	Olszewski [11]
„	100,2	92,0	—	—	Dewar [2]
„	100	90	—	—	Leduc u. Sacerdote [12]
„	100,2	92	—	—	Forcrand [13]
Schweflige Säure	155,4	78,9	—	—	Sajontschewski [14]
„	159,0	—	—	—	Ladenburg [15]
„	156,0	—	—	0,52	Cailletet u. Mathias [16]
„	—	—	0,00587	0,49	Cailletet u. Mathias [17]
„	157,26	—	—	—	Centnerszwer [18]
Selenwasserstoff	138,0	91,0	—	—	Olszewski [19]
„	137	91	—	—	Forcrand [13]
Siliciumwasserstoff	− 0,5	ca. 100	—	—	Ogier [20]
Stickoxyd	− 93,5	71,2	—	—	Olszewski [21]
Stickoxydul	35,4	75,0	—	—	Dewar [2]
„	36,4	73,07	—	—	Jannssen [22]
„	37,0	—	0,0048	0,41	Cailletet u. Mathias [17]
„	38,8	77,5	—	0,454	Villard [23]
„	36,0	—	—	—	Kuenen [24]
Stickstoff	− 146,0	33,0	—	—	Wroblewski [7]
„	− 146,5	—	—	—	Wroblewski [25]
„	− 146,0	35,0	—	—	Olszewski [26]
„	—	—	—	0,37	Hautefeuille u. Cailletet [10]
„	—	—	—	0,44	Wroblewski [9]
Untersalpetersäure	171,2	—	0,00413	0,66	Nadejdine [27]
Wasserstoff	− 242	—	—	—	Dewar [28]
„	− 240,8	13,4—15	—	—	Olszewski [29]
Xenon	14,75	57,2	—	—	Ramsay u. Travers [30]

[1] K. Olszewski, C. R. **100.** 350. 940. 1885. — [2] J. Dewar, Phil. Mag. (5) **18.** 210. 1884. — [3] A. Leduc und P. Sacerdote, C. R. **125.** 397. 1897. — [4] K. Olszewski, Phil. Mag. (5) **39.** 188. 1895. — [5] A. Hainlen, Lieb. Ann. **282.** 229. 1894. — [6] A. Nadejdine, Beibl. **7.** 678. 1883. — [7] S. v. Wroblewski, Wien. Ber. **91.** 696. 1885. — [8] K. Olszewski, C. R. **100.** 350. 1885. — [9] S. v. Wroblewski, ibid. **102.** 1010. 1882. — [10] L. Cailletet u. P. Hautefeuille, C. R. **92.** 901. 1088. 1881. — [11] K. Olszewski, Beibl. **14.** 896. 1890. — [12] A. Leduc und P. Sacerdote, C. R. **125.** 397. 1897. — [13] De Forcrand u. Fonzes-Diacon, ibid. **134.** 171. 1902. — [14] W. Sajontschewski, Beibl. **3.** 741. 1879. — [15] A. Ladenburg, Chem. Ber. **11.** 818. 1879. — [16] L. Cailletet u. E. Mathias, C. R. **104.** 1563. 1887. — [17] L. Cailletet u. E. Mathias, ibid. **94.** 1563. 1882; Journ. de Phys. (2) **5.** 549. 1886. — [18] M. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 426. 1903. — [19] K. Olszewski, Beibl. **14.** 896. 1890. — [20] Ogier, C. R. **88.** 236. 1876. — [21] K. Olszewski, ibid. **100.** 940. 1885. — [22] W. J. Jannssen, Beibl. **2.** 136. 1878. — [23] P. Villard, C. R. **118.** 1096. 1894; Journ. de Phys. (3) **3.** 441. 1894. — [24] J. P. Kuenen, Phil. Mag. (5) **40.** 173. 1895. — [25] S. v. Wroblewski, Wien. Ber. **97.** 1378. 1888. — [26] K. Olszewski, C. R. **99.** 134. 1884; **100.** 350. 1885. — [27] A. Nadejdine, Beibl. **9.** 721. 1885. — [28] J. Dewar, C. R. **129.** 451. 1899. — [29] K. Olszewski, Drudes Ann. **17.** 986. 1905. — [30] W. Ramsay u. M. W. Travers, Phil. Trans. **197.** 47. 1901; Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 671. 1903.

Digitized by Google

B. Anorganische Flüssigkeiten
(soweit sie nicht schon in A enthalten sind).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Brom	302,8	—	0,00605	1,18	NADEJDINE[1]
Germaniumtetrachlorid	276,9	38,0	—	—	NILSON u. PETTERSON[2]
Jod	über 400°	—	—	—	NADEJDINE[1]
Phosphorchlorür . .	285,5	39,6	—	—	PAWLEWSKI[3]
Quecksilber	> 1000,0	—	—	—	TRAUBE u. TEICHNER[4]
Schwefelkohlenstoff .	275,0	77,8	0,0096	—	CAGNIARD DE LA TOUR[5]
„	272,96	77,9	—	—	HANNAY u. HOGARTH[6]
„	277,68	78,14	—	—	HANNAY[7]
„	271,8	74,1	—	—	SAJONTSCHEWSKI[8]
„	273,05	72,868	0,009011	0,377	BATTELLI[9]
„	276,0	—	—	—	AVENARIUS[10]
Siliciumchlorid . . .	230,0	—	—	—	MENDELEJEFF[11]
Wasser	358,1	—	0,001874	0,429	NADEJDINE[1]
„	364,3	194,61	0,003864	0,208	BATTELLI[9]
„	365,0	200,5	—	—	CAILLETET u. COLARDEAU[12]
„	359,0	—	—	—	KNIPP[13]
„	374,0	—	—	—	TRAUBE u. TEICHNER[4]
Zinntetrachlorid . .	318,7	39,58	—	—	YOUNG[14]

C. Fettsäuren.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Essigsäure	321,5	—	—	—	PAWLEWSKI[15]
„	321,65	57,1	0,0066	0,3514	YOUNG[16]
Propionsäure . . .	339,9	—	—	—	PAWLEWSKI[15]
„ . . .	337,6	—	—	—	SCHMIDT[17]

D. Alkohole, Glykole, Aldehyde, Ketone.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methylalkohol . . .	232,76	72,85	—	—	HANNAY[7]
„ . . .	239,95	78,5	—	0,2705	RAMSAY u. YOUNG[18]
„ . . .	233,0	69,73	—	—	NADEJDINE[19]
„ . . .	240,2	—	—	—	SCHMIDT[20]
„ . . .	240,2	—	—	0,275	CENTNERSZWER[21]

[1] A. NADEJDINE, Beibl. **9.** 721. 1885. — [2] L. F. NILSON u. O. PETTERSON, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 38. 1887. — [3] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15.** 2463. 1882. — [4] J. TRAUBE u. G. TEICHNER, DRUDES Ann. **13.** 620. 1904. — [5] CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. Chim. Phys. (2) **22.** 411. 1821. — [6] J. B. HANNAY u. J. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. **30.** 178. 1880. — [7] J. B. HANNAY, ibid. **32.** 294. 1882. — [8] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [9] A. BATTELLI, Mem. Acc. Torino (2) **41.** 1890. — [10] M. AVENARIUS, POGG. Ann. **151.** 303. 1874. — [11] D. MENDELEJEFF, Chem. Ber. **17.** 302. 1884. — [12] L. CAILLETET und E. COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) **10.** 333. 1891. — [13] CH. T. KNIPP, Phys. Rev. **11.** 129. 1900; Ztschr. f. phys. Chem. **40.** 117. 1902. — [14] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59.** 911. 1891. — [15] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15.** 2463. 1892. — [16] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59.** 903. 1891; Phil. Mag. (5) **34.** 503. 1893. — [17] C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266.** 266. 1891. — [18] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. **178.** 321. 1887. — [19] A. NADEJDINE, Beibl. **7.** 678. 1883. — [20] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 646. 1891. — [21] M. CENTNERSZWER, ibid. **49.** 198. 1904.

Digitized by Google

D. Alkohole, Glykole, Aldehyde, Ketone (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Äthylalkohol . . .	234,3	62,1	—	—	SAJONTSCHEWSKI[1]
„ . . .	234,6	65	—	—	HANNAY u. HOGARTH[2]
„ . . .	235,47	67,07	—	—	HANNAY[3]
„ . . .	234,3	—	—	—	SCHMIDT[4]
„ . . .	243,6	62,76	0,00713	0,2750	RAMSAY u. YOUNG[5]
„ . . .	241,4	63,61	—	0,2283	BATTELLI[6]
Propylalkohol . . .	254,2	—	—	—	NADEJDINE[7]
„ . . .	256,0	53,26	—	—	„
„ . . .	261,0	—	—	—	DE HEEN[8]
„ . . .	263,7	50,16	0,00968	0,2752	RAMSAY u. YOUNG[9]
„ . . .	265,8	—	—	—	SCHMIDT[4]
Isopropylalkohol . .	234,6	53,1	—	—	NADEJDINE[7]
„ . .	233,0	—	—	—	DE HEEN[8]
Butylalkohol . . .	287,1	—	—	—	PAWLEWSKI[10]
„ . . .	270,5	—	—	—	DE HEEN[8]
Isobutylalkohol . .	265,0	48,27	—	—	NADEJDINE[7]
Trimethylcarbinol . .	234,9	—	—	—	PAWLEWSKI[10]
Isoamylalkohol. . .	306,6	—	—	—	„
„ . . .	306,9	—	—	—	SCHMIDT[4]
Allylalkohol . . .	271,9	—	—	—	NADEJDINE[7]
Formal	223,6	—	—	—	PAWLEWSKI[10]
Acetal	254,4	—	—	—	PAWLEWSKI[10]
Aldehyd	181,5	—	—	—	VAN DER WAALS[11]
Aceton	232,8	52,2	—	—	SAJONTSCHEWSKI[1]
„	237,5	60,0	—	—	„
„	234,4	—	—	—	GALITZINE[12]
„	246,1	—	—	—	AVENARIUS[13]

E. Äther und Ester.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methyläther . . .	129,6	—	—	—	NADEJDINE[7]
„ . . .	129,6	57,0	—	—	LEDUC u. SACERDOTE[14]
Methyläthyläther. .	167,7	—	—	—	NADEJDINE[7]
„ . .	168,4	46,27	0,00873	0,307	NADEJDINE[15]
Äthyläther. . . .	192,6	37,0	—	—	SAJONTSCHEWSKI[1]
„	191,8	—	—	—	GALITZINE[12]

[1] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [2] J. B. HANNAY und J. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. **30.** 178. 1880. — [3] J. B. HANNAY, Proc. Roy. Soc. **32.** 294. 1882. — [4] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 646. 1891. — [5] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Trans. **177.** 156. 1886; Phil. Mag. (5) **34.** 503. 1892. — [6] A. BATTELLI, Mem. Acc. Torino (2) **44.** 1893. — [7] A. NADEJDINE, Beibl. **7.** 678. 1883. — [8] P. DE HEEN, Recherches de phys. Paris 1888. — [9] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Trans. **180.** 156. 1886; Phil. Mag. (5) **34.** 503. 1892. — [10] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15.** 2463. 1882. — [11] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität 1881. p. 168. — [12] B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** 620. 1890. — [13] M. AVENARIUS, POGG. Ann. **151.** 303. 1874. — [14] A. LEDUC und P. SACERDOTE, C. R. **125.** 397. 1897. — [15] A. NADEJDINE, EXNERS Rep. der Phys. **23.** 639. 1887.

Digitized by Google

E. Äther und Ester (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Äthyläther (Fortsetz.)	192,6	—	0,01287	—	AVENARIUS[1]
„	195,5	—	—	—	STRAUSS[2]
„	196,0	—	—	—	LADENBURG[3]
„	193,7	—	—	—	SCHMIDT[4]
„	194,4	35,61	0,01344	0,2631	RAMSAY u. YOUNG[5]
„	197,0	35,768	0,01584	0,208	BATTELLI[6]
„	195,0	36,5	—	0,253	AMAGAT[7] (aus korresp. Zust. berechnet)
„	194,4	—	—	0,258	CENTNERSZWER[8]
Äthylpropyläther . .	233,4	—	—	—	PAWLEWSKI[9]
Allyläthyläther . .	245,0	—	—	—	„
Methylformiat . .	212,0	61,65	—	—	NADEJDINE[10]
„ . .	214,0	59,22	—	0,3494	YOUNG[11]
Äthylformiat . . .	230,0	48,7	—	—	SAJONTSCHEWSKI[12]
„ . . .	233,1	49,16	0,00975	0,315	NADEJDINE[10]
„ . . .	238,6	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
„ . . .	235,3	46,83	—	0,3232	YOUNG[11]
Propylformiat . . .	260,8	42,7	0,01203	0,305	NADEJDINE[10]
„ . . .	267,4	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
„ . . .	260,5	—	—	—	DE HEEN[14]
„ . . .	264,85	40,05	—	0,3095	YOUNG[11]
Isobutylformiat . .	278,2	38,29	0,01472	0,2879	NADEJDINE[10]
Amylformiat . . .	302,6	84,12	0,01710	0,282	„
Isoamylformiat . .	304,6	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
Methylacetat . . .	229,8	57,6	—	—	SAJONTSCHEWSKI[12]
„ . . .	232,9	47,54	0,00960	0,32	NADEJDINE[10]
„ . . .	235,8	—	—	—	SCHMIDT[4]
„ . . .	239,8	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
„ . . .	233,7	46,29	—	0,3255	YOUNG[11]
Äthylacetat . . .	239,9	42,3	—	—	SAJONTSCHEWSKI[12]
„ . . .	249,5	39,65	0,01222	0,2993	NADEJDINE[10]
„ . . .	256,9	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
„ . . .	250,1	38,00	—	0,3081	YOUNG[11]
Propylacetat . . .	276,3	34,8	0,01464	0,29	NADEJDINE[10]
„ . . .	282,4	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
„ . . .	276,2	33,17	—	0,2964	YOUNG[11]
Butylacetat . . .	305,9	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
Isobutylacetat . . .	288,3	31,4	0,01717	0,281	NADEJDINE[10]
„ . . .	295,8	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
Methylpropionat . .	255,7	39,88	0,01224	0,300	NADEJDINE[10]
„ . .	262,7	—	—	—	PAWLEWSKI[13]
„ . .	261,0	—	—	—	DE HEEN[14]
„ . .	257,4	39,38	—	0,3123	YOUNG[11]

[1] M. AVENARIUS, POGG. Ann. **151.** 303. 1874. — [2] O. STRAUSS, Beibl. **6.** 282. 1888. — [3] A. LADENBURG, Chem. Ber. **11.** 818. 1878. — [4] C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266.** 266. 1891. — [5] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil Trans. **178.** 91. 1887; Phil. Mag. (5) **34.** 503. 1892. — [6] A. BATTELLI, Mem. Torino (2) **40.** 1889. — [7] E. H. AMAGAT, C. R. **123.** 83. 1896. — [8] M. CENTNERSZWER, Ztschr. f. phys. Chem. **49.** 198. 1904. — [9] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15.** 2463. 1882. — [10] A. NADEJDINE, EXNERs Rep. der Phys. **23.** 639. 1887. — [11] S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **32.** 507. 1892; S. YOUNG u. G. L. THOMAS, Journ. Chem. Soc. **63.** 1191. 1893. — [12] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [13] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **16.** 2633. 1883. — [14] P. DE HEEN, Recherches touchant la physique comparée et la théorie des liquides. Paris 1888.

Digitized by Google

E. Äther und Ester (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Äthylpropionat . .	272,4	34,64	0,01482	0,286	NADEJDINE [1]
" . .	280,6	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
" . .	279,5	—	—	—	DE HEEN [3]
" . .	272,9	33,17	—	0,2880	YOUNG [4]
Propylpropionat . .	304,8	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
" . .	290,5	—	—	—	DE HEEN [3]
Isobutylpropionat .	318,7	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
Methylbutyrat . .	278,0	36,02	0,01455	0,291	NADEJDINE [1]
" . .	281,25	34,21	—	0,3003	YOUNG [4]
Äthylbutyrat . . .	292,8	30,24	0,01744	0,276	NADEJDINE [1]
" . . .	304,3	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
Propylbutyrat. . .	326,6	—	—	—	"
Methylisobutyrat. .	273,6	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
" . .	267,55	33,88	—	0,3016	YOUNG [4]
Äthylisobutyrat . .	290,4	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
" . .	280,4	30,13	0,01749	0,276	NADEJDINE [1]
Propylisobutyrat . .	316,0	—	—	—	PAWLEWSKI [2]
Methylvalerat. . .	293,7	31,5	0,01728	0,278	NADEJDINE [1]
Äthylvalerat . . .	297,0	—	—	—	DE HEEN [3]
Äthylcrotonat. . .	336,0	—	—	—	PAWLEWSKI [2]

F. Kohlenwasserstoffe.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Acetylen	37,05	68,0	—	—	ANSDELL [5]
"	35,25	61,0	—	—	KUENEN [6]
Diallyl	234,4	—	—	—	PAWLEWSKI [7]
Methan	−81,8	54,9	—	—	OLSZEWSKI [8]
"	−95,5	50,0	—	—	DEWAR [9]
Äthan	35,0	45,2	—	—	"
"	34,0	50,2	—	—	OLSZEWSKI [10]
"	34,5	50,0	—	—	HAINLEN [11]
"	32,0	48,8	—	—	KUENEN [12]
Propan	102,0	59,0	—	—	L. MEYER [13]
"	97	44,0	—	—	OLSZEWSKI [14]
"	102	48,0	—	—	HAINLEN [11]
Pentan (Gemisch) .	187,1	33,3	—	0,2324	ALTSCHUL [15]
N. Pentan	197,2	33,03	—	0,2344	YOUNG [16]
Isopentan	187,8	32,93	—	—	YOUNG [17]
"	194,8	—	—	—	PAWLEWSKI [7]
"	193,0	—	—	—	SCHMIDT [18]
Hexan	250,3	—	—	—	PAWLEWSKI [7]
"	234,5	30,0	—	—	ALTSCHUL [15]

[1] A. NADEJDINE, EXNERS Rep. der Phys. **23**. 639. 1887. — [2] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **16**. 2633. 1883. — [3] P. DE HEEN, Recherches. Paris 1888. — [4] S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **32**. 507. 1892; Journ. Chem. Soc. **63**. 1191. 1893. — [5] G. ANSDELL, Proc. Roy. Soc. **29**. 209. 1879. — [6] J. P. KUENEN, Ztschr. f. phys. Chem. **24**. 678. 1897. — [7] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15**. 2463. 1882. — [8] K. OLZEWSKI, C. R. **100**. 350. 1885. — [9] J. DEWAR, Phil. Mag. (5) **18**. 210. 1884. — [10] K. OLSZEWSKI, Chem. Ber. **27**. 3305. 1894. — [11] A. HAINLEN, LIEB. Ann. **282**. 229. 1894. — [12] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) **40**. 173. 1895. — [13] L. MEYER, Berl. Ber. **26**. 2070. 1898. — [14] K. OLSZEWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **16**. 380. 1895. — [15] M. ALTSCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 577. 1893. — [16] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **71**. 446. 1897. — [17] S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 193. 1899. — [18] C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266**. 266. 1891.

Digitized by Google

F. Kohlenwasserstoffe (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Hexan (Fortsetzung)	234,8	29,62	—	0,2343	THOMAS u. YOUNG [1]
N. Heptan . . .	266,9	26,86	—	0,2344	YOUNG [2]
Oktan	296,4	25,2	—	—	ALTSCHUL [3]
N. Oktan	296,2	24,38	—	0,2327	YOUNG [4]
Dekan	330,4	21,3	—	—	ALTSCHUL [3]
Hexamethylen . .	280,0	39,81	—	0,2733	YOUNG u. FORTEY [5]
Diissopropyl . . .	227,40	30,72	—	0,2441	YOUNG u. FORTEY [6]
Diissobutyl . . .	276,8	24,54	—	0,2366	YOUNG u. FORTEY [7]
„ . . .	270,8	—	—	—	PAWLEWSKI [8]
Äthylen	9,2	58,0	—	—	VAN DER WAALS [9]
„	10,1	51,0	—	—	DEWAR [10]
„	13,0	—	—	—	CAILLETET [11]
„	—	—	0,00569	0,21	CAILLETET u. MATHIAS [12]
Propylen	90,2	—	—	—	NADEJDINE [13]
Isobutylen	150,7	—	—	—	„
Amylen	201,0	—	—	—	PAWLEWSKI [8]
„	208,0	—	—	—	ALTSCHUL [3]
Isoamylen	191,6	34,0	—	—	NADEJDINE [13]
Hexylen	243,5 ?	—	—	—	ALTSCHUL [3]
Oktylen	304,8	—	—	—	„
Diamylen	1—342	—	—	—	„
Caprylen	34298,6	—	—	—	PAWLEWSKI [8]

G. Halogenverbindungen (der Fettreihe).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Chlormethyl . . .	141,5	73,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS [14]
„ . . .	143,0	—	—	0,370	CENTNERSZWER [15]
Fluormethyl . . .	44,9	62,0	—	—	COLLIE [16]
Chloräthyl	182,5	54,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS [14]
„	184,0	—	—	—	SAJONTSCHEWSKI [17]
Bromäthyl	226,0	—	—	—	PAWLEWSKI [8]
Chlorpropyl	221,0	49,0	0,00982	—	VINCENT u. CHAPPUIS [14]
Allylchlorid	240,7	—	—	—	PAWLEWSKI [8]
Methylenchlorid . .	245,1	—	—	—	NADEJDINE [13]
Äthylenchlorid . . .	283,0	—	—	—	PAWLEWSKI [8]
„ . . .	288,4	53,0	0,00982	—	NADEJDINE [18]
Äthylidenchlorid . .	250,0	50,0	0,00982	0,419	„
„ . .	254,5	—	—	—	PAWLEWSKI [8]

[1] G. L. THOMAS und S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **67**. 1071. 1895. — [2] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **73**. 679. 1898. — [3] M. ALTRCHUL, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 577. 1893. — [4] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **77**. 1145. 1900. — [5] S. YOUNG und E. C. FORTEY, ibid. **75**. 873. 1899. — [6] S. YOUNG u. E. C. FORTEY, ibid. **77**. 1126. 1900. — [7] S. YOUNG u. E. C. FORTEY, ibid. **77**. 1145. 1909. — [8] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15**. 2463. 1882. — [9] J. D. VAN DER WAALS, Beibl. **4**. 704. 1880. — [10] J. DEWAR, Phil. Mag. (5) **18**. 210. 1884. — [11] L. CAILLETET, C. R. **94**. 1224. 1882. — [12] L. CAILLETET und E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) **5**. 549. 1886. — [13] A. NADEJDINE, Beibl. **7**. 678. 1883. — [14] C. VINCENT u. J. CHAPPUIS, Journ. de Phys. (2) **5**. 58. 1886. — [15] M. CENTNERSZWER, Ztschr. f. phys. Chem. **49**. 198. 1904. — [16] N. COLLIE, Journ. Chem. Soc. **55**. 110. 1889. — [17] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3**. 741. 1879 — [18] A. NADEJDINE, EXNERS Rep. d. Phys. **23**. 639. 1887.

Digitized by Google

G. Halogenverbindungen (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Chloroform	260,0	54,9	—	—	SAJONTSCHEWSKI [1]
Chlorkohlenstoff . .	277,9	58,1	—	—	HANNAY u. HOGARTH [2]
" . .	282,51	57,57	—	—	HANNAY [3]
" . .	283,15	44,97	—	0,5558	YOUNG [4]
" . .	285,3	—	—	—	PAWLEWSKI [5]
" . .	284,9	—	—	—	SCHMIDT [6]

H. Amine.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methylamin . . .	155,0	72,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS [7]
Dimethylamin . . .	163,0	56,0	—	—	"
Trimethylamin . . .	160,0	41,0	—	—	"
Äthylamin	177,0	66,0	—	—	"
"	185,2	—	—	—	SCHMIDT [8]
Diäthylamin . . .	216,0	40,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS [7]
" . . .	220,0	38,7	—	—	SAJONTSCHEWSKI [1]
" . . .	223,0	—	—	—	SCHMIDT [8]
" . . .	222,8	—	—	—	KANNEGIESSER [9]
Triäthylamin . . .	259,0	30,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS [7]
" . . .	267,1	—	—	—	PAWLEWSKI [5]
Propylamin	218,0	50,0	—	—	VINCENT u. CHAPPUIS [7]
Dipropylamin . . .	277,0	31,0	—	—	"

I. Nitrile.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Acetonitril	270,2	47,7	—	—	GUYE u. MALLET [10]
Propionitril	285,7	41,3	—	—	"
Butyronitril	309,1	37,4	—	—	"
Capronitril	348,8	32,15	—	—	"
Benzonitril	426,2	41,6	—	—	"

K. Schwefelverbindungen.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Äthylsulfhydrat . .	228	—	—	—	FERRETTO [11]
Methylsulfhydrat . .	231,2	—	—	—	"
Äthylsulfid	284,67	—	—	—	"
Äthylmethylsulfid . .	259,66	—	—	—	"
Isoamylsulfhydrat .	320,92	—	—	—	"
Isoamylsulfid . . .	391,25	—	—	—	"
Allylsulfid	380,38	—	—	—	"
Äthylbisulfid . . .	368,93	—	—	—	"
Kohlenoxysulfid . .	105,0	—	—	—	ILOSVAY [12]

[1] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3**. 741. 1879. — [2] J. B. HANNAY und J. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. **30**. 178. 1886. — [3] J. HANNAY, ibid. **32**. 294. 1882. — [4] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59**. 911. 1891; Phil. Mag. (5) **32**. 503. 1892. — [5] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15**. 2423. 1882. — [6] C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266**. 266. 1891. — [7] C. VINCENT u. J. CHAPPUIS, Journ. de Phys. (2) **5**. 58. 1886. — [8] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 646. 1891. — [9] KANNEGIESSER, Beibl. **8**. 808. 1884. — [10] PH. A. GUYE u. E. MALLET, Arch. de Genève (4) **13**. 274. 1902. — [11] L. FERRETTO, Gazz. Chim. Ital. **30**. 1. Sem. 296 1900. — [12] M. ILOSVAY, Chem. Ber. **15**. 1186. 1882.

Digitized by Google

L. Aromatische Stoffe.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Benzol	280,6	49,5	—	—	SAJONTSCHEWSKI[1]
„	291,5	60,5	—	—	RAMSAY[2]
„	288,5	47,9	0,00981	0,3037	YOUNG[3]
„	296,4	—	—	—	SCHMIDT[4]
„	290,5	50,1	—	—	ALTSCHUL[5]
Chlorbenzol	360,7	44,62	0,01175	0,3661	YOUNG[3]
„	362,2	—	—	—	ALTSCHUL[5]
Brombenzol	397,0	44,62	—	0,4857	YOUNG[3]
Jodbenzol	448,0	—	—	0,5838	„
Fluorbenzol	286,55	44,62	—	0,3543	„
Toluol	320,8	—	—	—	PAWLEWSKI[6]
„	320,6	41,6	—	—	ALTSCHUL[5]
Orthoxylol	358,3	36,9	—	—	„
Paraxylol	344,4	35,0	—	—	„
Metaxylol	345,6	35,8	—	—	„
Propylbenzol	365,6	32,3	—	—	„
Isopropylbenzol	362,7	32,2	—	—	„
Mesitylen	367,7	33,2	—	—	„
Pseudocumol	381,2	33,2	—	—	„
Isobutylbenzol	477,1	31,1	—	—	„
Cymol	378,6	28,6	—	—	„
Äthylbenzol	346,4	38,6	—	—	„
Durol	402,5	28,6	—	—	GUYE u. MALLET[7]
Hexamethylbenzol	$>$478,0	—	—	—	„
Diphenylmethan	497,0	—	—	—	„
Diphenol	495,6	—	—	—	„
Naphthalin	468,2	—	—	—	„
Anisol	368,5	41,25	—	—	„
Phenetol	374,0	33,8	—	—	„
m-Kresol	432,0	45,0	—	—	„
Anilin A	425,8	52,4	—	—	„
Anilin B	425,5	52,3	—	—	„
Dimethylanilin A	414,7	35,6	—	—	„
Dimethylanilin B	414,2	36,0	—	—	„
Dimethyl-o-toluidin	394,8	30,8	—	—	„
Piperidin	—	45,9	—	—	„

M. Sonstige organische Flüssigkeiten.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Thiophen	317,3	47,7	—	—	PAWLEWSKI[8]
Nickelkarbonyl	ca. 200	30,4	—	—	DEWAR u. JONES[9]

[1] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3**. 741. 1879. — [2] W. RAMSAY, Proc. Roy. Soc. **31**. 194. 1881. — [3] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **55**. 507. 1889; Phil. Mag. (5) **34**. 503. 1892. — [4] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 646. 1891. — [5] M. ALTSCHUL, ibid. **11**. 577. 1893. — [6] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **15**. 2463. 1882. — [7] PH. A. GUYE u. E. MALLET, Arch. de Genève (4) **13**. 279. 1902. — [8] B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **21**. 2141. 1888. — [9] J. DEWAR u. H. O. JONES, Proc. Roy. Soc. **71**. 427. 1903.

Digitized by Google

Verflüssigung von Gasen.

Von L. Graetz.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

I. Allgemeines. Ältere Versuche.

1. Da gasförmige Körper sich von Dämpfen nur dadurch unterscheiden, daß erstere den Zustand einer Substanz oberhalb der kritischen Temperatur, letztere ihn unterhalb der kritischen Temperatur darstellen, so folgt ohne weiteres, daß ein gasförmiger Körper nur dann überhaupt zu einer Flüssigkeit kondensiert werden kann, wenn man die Temperatur, bei der die Verflüssigung vorgenommen werden soll, so wählt, daß sie unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Bei jeder Temperatur, die dieser Bedingung genügt, ist die Verflüssigung an sich möglich, vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht auch unterhalb des Schmelzpunktes liegt. In diesem letzteren Falle wird der gasförmige Körper nicht flüssig, sondern sofort fest. Doch ist in bezug auf die sonstigen Vorgänge kein wesentlicher Unterschied zwischen der Überführung eines Gases in den festen und in den flüssigen Zustand.

Da der Druck des gesättigten Dampfes über einer Flüssigkeit um so höher ist, je höher die Temperatur ist, der Dampfdruck aber bei der Kondensation überwunden werden muß, so folgt, daß zur Kondensation eines Gases ein um so höherer Druck nötig ist, je weniger tief die gewählte Kondensationstemperatur ist. Der größte Druck ist notwendig zur Verflüssigung bei der kritischen Temperatur.

Um also Körper zu verflüssigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur (bei Temperaturen über 0^0) gasförmig sind, hat man zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden, nämlich erstens den Fall, daß die kritische Temperatur des Körpers über 0^0 liegt, und zweitens, daß sie unter 0^0 liegt. Im ersten Falle ist eine Verflüssigung bei 0^0 möglich, eventuell unter hohem Druck, im zweiten Falle ist sie bei noch so hohem Druck unmöglich. Die Verflüssigung im zweiten Falle wird erst dann möglich, wenn man das Gas so weit abkühlt, die Temperatur so erniedrigt, daß sie unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Je tiefer man die Temperatur erniedrigung ausführt, desto geringeren Druck braucht man zur Verflüssigung.

2. Schon bevor man Kenntnis von dem kritischen Zustand der Körper hatte, wurde erkannt — und Faraday handelte auch danach — daß man die gewöhnlich gasförmigen Körper durch kombinierte Wirkung von Abkühlung und Druck in den flüssigen Zustand überführen könnte.

Die Abkühlung konnte man zuerst nur durch Eis bewirken, oder durch Kältemischungen aus Schnee und Kochsalz, die eine Temperatur von ca. -32^0 zu erreichen gestatten. Als man dann gelernt hatte, die Kohlensäure zu verflüssigen und gefunden, daß diese sich bei plötzlicher Ausdehnung so stark abkühlt, daß sie erstarrt, konnte man den Kohlensäureschnee, der eine Temperatur von -78^0 und darunter hat[1], als ein mächtiges Abkühlungsmittel benutzen, als welches es zuerst von Faraday angewandt wurde. Gewöhnlich bringt man den Kohlensäureschnee in Äther, um eine kalte Flüssigkeit zu haben, die bequemer

[1] Die normale Siedetemperatur der Kohlensäure ist $-78{,}3^0$ nach den Versuchen von Kuenen und Robson (Phil. Mag. [6] **3**. 149. 1902). Doch ist der Kohlensäureschnee, wie man ihn beim Ausströmen der Kohlensäure aus Flaschen erhält, gewöhnlich unterkühlt und er bleibt als schlechter Leiter lange unterkühlt.

Digitized by Google

als Kältebad zu benutzen ist. Vorteilhaft, weil weniger feuergefährlich, ist auch eine Mischung von Kohlensäureschnee und Aceton. Heutzutage, wo die flüssige Luft eine leicht und nicht teuer zu erhaltende Substanz ist, wird man sich in allen Fällen, bei denen es sich um die Verflüssigung eines Gases handelt, dessen kritische Temperatur unter — 80° ist, der flüssigen Luft bedienen.

3. Was den Druck anbetrifft, den man auf die Gase ausüben muß, so wird man ihn gewöhnlich durch mechanische Mittel, nämlich durch eine Druckpumpe erzeugen. DAVY und FARADAY[1] aber, die überhaupt zum ersten Male Gase verflüssigten, haben eine andere, in vielen Fällen anwendbare, sehr einfache Methode angegeben.

Sie brachten diejenigen chemischen Substanzen, aus welchen durch Erhitzen das betreffende Gas frei wird, in ein starkwandiges gebogenes Rohr an das eine Ende derselben. Sie erhitzten dieses Ende, bis das Gas entwich, und kühlten das andere Ende des Rohres durch eine Kältemischung ab. Das entwickelte Gas übt von selbst mit dem Fortschreiten seines Freiwerdens einen immer größeren Druck aus und durch die Verbindung von Druck und Abkühlung kondensiert es sich von selbst zu einer Flüssigkeit, oder, wenn die Temperatur tief genug ist, sogar zu einem festen Körper. Auf diese Weise gelang es FARADAY, Chlor, Äthylen, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff zu Flüssigkeiten zu kondensieren, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Stickoxydul, Cyan und Ammoniak sogar fest zu machen. THILORIER[2] erzeugte auf ähnliche Weise mehrere Kilogramm fester Kohlensäure.

4. Indes wendet man gewöhnlich zur Erzeugung des Druckes mechanische Mittel, Druckpumpen, an, schon weil man dadurch leicht die Möglichkeit hat, die Drucke zu variieren und zu messen. Dies tat auch FARADAY[3], indem er die Gase meist durch eine Pumpe in einen Rezipienten unter 10 Atm. Druck brachte und dann durch eine zweite Pumpe sie bis auf 50 Atm. komprimierte und zugleich abkühlte. Als Kältemittel benutzte er Kohlensäure mit Äther. Auf diese Weise verflüssigte er alle Gase, bis auf sechs, welche seitdem eine Zeitlang als permanente Gase betrachtet wurden.

In der folgenden Tabelle sind für die von FARADAY verflüssigten Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur (über 0°) gasförmig sind, die kritischen Temperaturen ϑ und die kritischen Drucke π, sowie die normalen Siedetemperaturen t, bei denen also die Gase schon durch den Druck 1 Atm. kondensiert werden können, zusammengestellt. Es sind die zuverlässigsten Werte der verschiedenen Beobachter genommen. Es sind zugleich auch die Schmelztemperaturen τ mit angegeben. Ausführliches s. in dem Aufsatz „Dämpfe“.

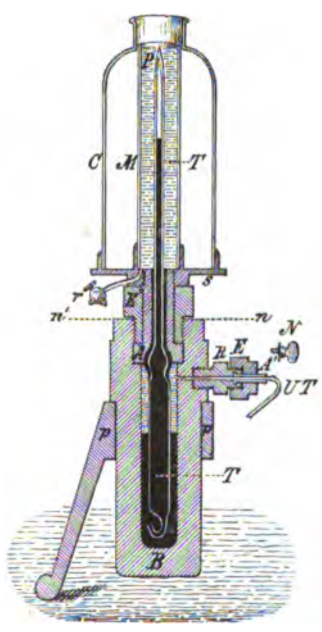
Name der Substanz	Kritische Temperatur ϑ	Kritischer Druck π (Atm.)	Normale Siedetemperatur t	Schmelztemperatur τ
Chlor	+140	93,5	— 33,6	— 102
Äthylen	+ 10	51,7	—103,39	— 169
Arsenwasserstoff . .	—	—	— 54,8	— 119
Chlorwasserstoff . .	+ 52	83	— 83,1	— 116
Bromwasserstoff . .	91,3	—	— 68,1	—
Jodwasserstoff . . .	150,7	—	— 34,2	—
Schwefelwasserstoff .	+100	91,97	— 61,5	— 91
Phosphorwasserstoff . .	+ 52,8	64	— 85	— 133
Schweflige Säure . .	+155	78	— 10	—
Stickoxydul	+ 36,4	73	— 89,9	— 102,7
Cyan	+124	61,7	— 20,7	—
Ammoniak	+131	110,36	— 37	—
Kohlensäure . . .	+ 31,35	72,9	— 78,3	— 60

[1] M. FARADAY, Phil. Trans. 1823. — [2] THILORIER, Ann. Chim. Phys. 60. 1834. — [3] M. FARADAY, Phil. Trans. 1849.

Digitized by Google

5. Nach diesen Versuchen von FARADAY blieben bloß die sechs Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Sumpfgas (Methan) übrig, welche sich bei den bis dahin benutzten tiefen Temperaturen selbst unter den höchsten Drucken nicht kondensieren ließen. Es war namentlich NATTERER[1], der diese Versuche fortsetzte. Er konstruierte eine große Kompressionspumpe, durch welche er die Gase leicht in einem Metallzylinder bis auf 1000 Atm. komprimieren konnte. Es gelang ihm aber selbst bei so hohen Drucken nicht, eins von den sechs Gasen flüssig zu machen. Die Pumpen für Gase haben nach NATTERER im wesentlichen die Einrichtung, welche in Figur 163 dargestellt ist. In dem Zylinder *B* bewegt sich ein Stempel *A* auf und ab, gewöhnlich durch ein rotierendes Rad getrieben, das mit der Hand oder durch eine Maschine bewegt wird. Beim Hinuntergehen saugt der Stempel durch die Röhre *O* aus einem Gasometer das Gas an, welches komprimiert werden soll. Beim Hinaufgehen schließt er die

Figur 163.



Figur 164.

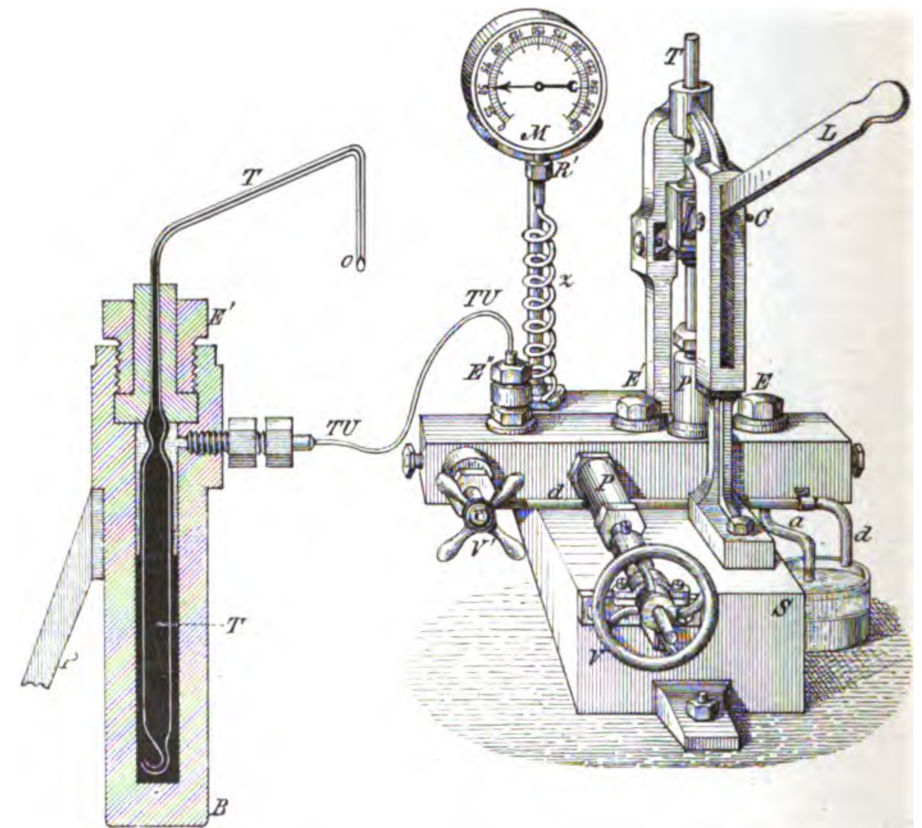
Öffnung von *O* selbsttätig durch den Hahn *R*, komprimiert das Gas und erzeugt dadurch einen solchen Druck, daß das Ventil *S* gehoben wird, welches nun dem Gase durch die Röhre *T* den Zugang zu dem Gefäß, in welchem es komprimiert werden soll, gestattet: Beim Zurückgehen des Kolbens *A* schließt sich das Ventil wieder. Auf diese Weise kann man, wenn die Wände des Rezipienten nur stark genug sind, beliebig hohe Gasdrucke hervorbringen.

6. Weit einfacher aber werden die zur Verflüssigung von kleinen Quantitäten nötigen hohen Drucke erzeugt durch eine hydraulische Presse, wie sie von CAILLETET[2] für seine Experimente benutzt wurde. CAILLETET stellte sich die Aufgabe, die Verflüssigung von Gasen in durchsichtigen Glasgefäßen zu bewirken. Zu dem Zwecke benutzte er eine hydraulische Presse, durch welche er Wasser

[1] J. NATTERER, POGG. Ann. **62**. 132. 1844. — [2] L. CAILLETET, Ann. Chim. Phys. (5) **15**. 138. 1878.

Digitized by Google

mittels eines Rohres UT in einen Rezipienten B (Figur 164) einpumpte. Der Rezipient war ein starker Stahlzylinder. Durch einen eingeschraubten Deckel wurde der Glasapparat TT in den Hohlraum eingesetzt, dessen unterer Teil in Quecksilber tauchte und vermittelst der unteren Öffnung von diesem erfüllt war, während der obere Teil in eine Kapillare mit der Spitze P ausging. Der Glasapparat wird zuerst mit dem zu verflüssigenden Gase gefüllt. Durch die Pumpe wird das Quecksilber in T hinaufgedrückt und komprimiert das Gas in der Kapillare immer mehr. Die Kapillare ist mit einem Mantel M umgeben, der Wasser oder eine Kältemischung enthält, und außen noch einmal von einer Glasglocke umgeben. Man kann so die Verflüssigung in der Kapillare T direkt sehen. Von der Pumpe aus geht ein Rohr zunächst zu einem Manometer, um den Druck zu messen.



Figur 165.

Bei den späteren Versuchen hat Cailletet das Verflüssigungsrohr T zweckmäßig doppelt gebogen, so daß der Teil, in dem die Gase sich kondensieren, abwärts gerichtet ist. Figur 165 zeigt die von Cailletet benutzte Anordnung der Pumpe, die durch den Hebel L betrieben wird, des Manometers M, des Rohres TU, durch welches Wasser in den eigentlichen Apparat B gedrückt wird, und des Glasgefäßes TT mit umgebogener Kapillare O in ihm. Die Kapillare O wird in passende Kältemischungen getaucht.

7. Mittels dieses Apparats studierte Cailletet[1] im Jahre 1879 die Verflüssigung des Acetylens, welches eine sehr bewegliche, ungefärbte Flüssigkeit

[1] L. Cailletet, C. R. **85.** 851. 1879.

Digitized by Google

ergibt. Es ist leichter als Wasser, löst sich stark in Wasser und löst selbst Paraffin und andere Fettkörper auf. Es verflüssigt sich nach neueren Bestimmungen bei folgenden Drucken:

bei	-28^0	unter	10,96 Atm.
„	$+0$	„	21,62 „
„	$+20,1$	„	39,18 „
„	31,6	„	55,17 „

Die von CAILLETET gegebenen Zahlen für die Drucke waren erheblich zu groß. Schon bei diesen Beobachtungen bemerkte CAILLETET, daß, wenn man Acetylen bei Temperaturen und unter Drucken komprimiert, bei denen es noch nicht flüssig ist, daß man dann durch plötzliches Nachlassen des Druckes das Gas flüssig machen kann. Diese Beobachtung führte ihn nachher zur Verflüssigung einiger der permanenten Gase.

Ferner verflüssigte er in diesem Apparat Stickoxydul[1], bei welchem ebenfalls seine Druckangaben vollkommen falsch sind.

Denselben Apparat benutzten OGIER, ANSDELL, ILOSVAY, VINCENT und CHAPPUIS, HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS zu ihren Versuchen.

OGIER[2] verflüssigte Siliciumwasserstoff. ILOSVAY[3] verflüssigte Kohlenoxysulfid. ANSDELL[4] verflüssigte das Acetylen und untersuchte seine Dämpfe auch bei verschiedenen Temperaturen. Er fand viel kleinere Zahlen für die Kondensationsdrucke als CAILLETET. Ebenso untersuchte er die Chlorwasserstoffsäure.[5]

VINCENT und CHAPPUIS[6] verflüssigten mit dem CAILLETETschen Apparat eine Anzahl von Gasen und benutzten ihn besonders zur Messung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes. Ihre Untersuchungen bezogen sich auf Chlorwasserstoff, Chlormethyl, Chloräthyl, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin.

Mit dem CAILLETETschen Apparat komprimierten ferner HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS[7] ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon bis zum Drucke von 125 Atm., und zwar in flüssigen Äthylen, wodurch es zugleich unter -100^0 abgekühlt wurde. Das Ozon bildet in der Kapillare einen blauen Schein, und bei plötzlichem Nachlassen des Druckes entsteht am Boden der Kapillare ein intensiv blauer Tropfen, der langsam, selbst unter Atmosphärendruck, verdampft und einen himmelblauen Dampf bildet.

Später haben TROOST[8] und LADENBURG[9] ziemlich reines flüssiges Ozon erhalten, indem sie ozonisierten Sauerstoff kondensierten. Das Ozon bildet blaue Tropfen. In Abwesenheit von organischen Stoffen explodiert es nicht.

II. Versuche von Cailletet und Pictet.

8. Die Verflüssigung des Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxyds und angeblich auch des Wasserstoffes gelang zu gleicher Zeit, fast an demselben Tage, CAILLETET in Paris und RAOUL PICTET in Genf. Die Anzeige ihrer gelungenen Versuche wurde von beiden Experimentatoren an demselben Tage der Pariser Akademie gemacht.

Die Methoden, deren sich beide Experimentatoren bedienten, waren verschieden.

[1] L. CAILLETET, C. R. 1879. p. 1016. — [2] OGIER, C. R. **88.** 236. 1879. — [3] M. ILOSVAY, Bull. Soc. Chim. **37.** 294. 1882. — [4] G. ANSDELL, Proc. Roy. Soc. Lond. **29.** 209. 1879. — [5] G. ANSDELL, Chem. News **41.** 75. 1880. — [6] C. VINCENT und J. CHAPPUIS, C. R. **100.** 1216. 1885; **103.** 379. 1886; Journ. de Phys. (2) **5.** 58. 1886. — [7] P. HAUTEFEUILLE und J. CHAPPUIS, C. R. **94.** 1249. 1882. — [8] L. TROOST, ibid. **126.** 1781. 1898. — [9] A. LADENBURG, Chem. Ber. **31.** 2508. 1898.

Digitized by Google

9. Cailletet hatte schon bei der Kompression des Acetylens die Beobachtung gemacht, daß, wenn dasselbe bei einer beliebigen Temperatur unter einen Druck gebracht wurde, der zur Verflüssigung nicht ausreichte, daß dann eine plötzliche Entspannung des Gases, ein plötzliches Nachlassen des Druckes die Substanz sofort flüssig macht. Es beruht das natürlich darauf, daß durch die plötzliche (adiabatische) Ausdehnung das Gas Arbeit nach außen leistet und dadurch abgekühlt wird und seine Temperatur sich dadurch so erniedrigt, daß bei dieser niedrigen Temperatur der nun vorhandene Druck schon zur Verflüssigung ausreicht. Bald nach dieser Beobachtung am Acetylen wendete Cailletet[1] dieses Verfahren auf komprimierten Sauerstoff und auf Kohlenoxyd an.

Er brachte in seinem oben beschriebenen Apparat diese Gase auf eine Temperatur von 29° und unter einen Druck von 300 Atm., wobei sie noch gasförmig blieben. Als er dann den Druck plötzlich erniedrigte, zeigte sich ein Nebel von flüssigem Sauerstoff bezw. Kohlenoxyd. Ebenso gelang es ihm[2] bald darauf, Stickstoff zu verflüssigen, den er zuerst bei + 13° unter einen Druck von 200 Atm. gebracht und dann ausgedehnt hatte. Auch bei Wasserstoff glaubte er Spuren eines Nebels gesehen zu haben. Luft ließ sich ebenso leicht wie Sauerstoff und Stickstoff verflüssigen.

10. Während so von Cailletet die flüssigen Gase nur in der Form eines Nebels erhalten wurden, gelang es Pictet, sie gleich in der Form einer kontinuierlichen Flüssigkeit zu erhalten, wenn auch nur für kurze Zeit. Der Apparat von Pictet war viel komplizierter als der von Cailletet, leistete aber auch mehr. Pictet[3] erzeugt die niedrige Temperatur, welche zur Verflüssigung des Sauerstoffes nötig ist, dadurch, daß er das Rohr, welches den Sauerstoff unter hohem Drucke enthält, abkühlt, indem er flüssige Kohlensäure oder Stickoxydul unter niedrigem Drucke verdampft. Die flüssige Kohlensäure stellt er sich aber selbst her, indem er gasförmige Kohlensäure durch verdampfende schweflige Säure abkühlt und zugleich komprimiert. Sein Apparat bestand daher aus drei Teilen und ist in Figur 166 schematisch abgebildet. Der untere Teil zeigt die Apparate, die zur Verflüssigung und Verdampfung der schwefligen Säure dienen. Die flüssige schweflige Säure befindet sich in dem Rohre C und wird durch eine Saug- und Druckpumpe AB aus C abgesogen und in den Kondensator D hineingepreßt, wo sie durch kaltes Wasser wieder kondensiert wird und durch das Rohr d wieder nach C hinaufsteigt. Der Prozeß geht kontinuierlich fort und die Temperatur der schwefligen Säure in C sinkt dadurch, je nach dem Dampfdrucke, den die Pumpe in C erzeugt, bis auf — 65° oder sogar — 75°.

In dem Rohre C liegt ein anderes K, welches nun als Kondensator für gasförmige Kohlensäure dient. Die flüssige Kohlensäure befindet sich nämlich in dem Rohre H, ihre Dämpfe werden dort ebenso durch das Rohr a vermittelst der Saug- und Druckpumpe EF abgesogen und in C hineingedrückt, wo die Dämpfe wieder kondensiert werden und von wo sie durch k nach H zurückgehen. Durch diese Verdampfung unter niedrigem Drucke wird die Temperatur in H bis auf — 130° erniedrigt. Ließ Pictet in diesem zweiten Zyklus statt der Kohlensäure vielmehr Stickoxydul zirkulieren, so erniedrigte sich die Temperatur von H sogar auf — 140°.

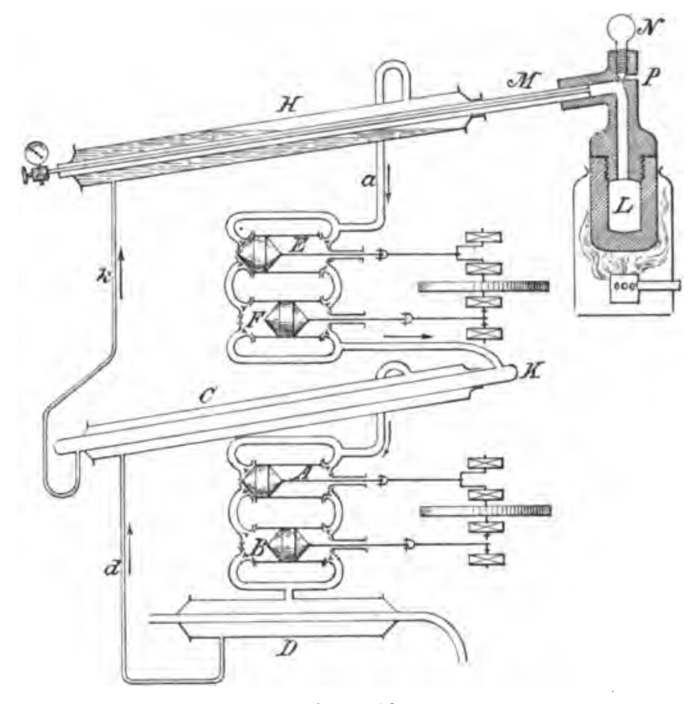
In dem Rohre H liegt nun wieder ein Rohr M, welches mit dem starkwandigen Rezipienten L verbunden ist und hinten einen engen Hahn und ein Manometer trägt. In dem Rezipienten L wird durch Erhitzen von chlorsaurem Kali Sauerstoff erzeugt, welcher, da er im geschlossenen Gefäß sich entwickelt, immer stärkeren Druck (angeblich bis 526 Atm. in einem Versuch) entwickelt.

---

[1] L. Cailletet, C. R. 85. 1210. 1879. — [2] L. Cailletet, C. R. 85. 1270. 1879. — [3] R. Pictet, ibid. 85. 1214. 1220. 1877; Journ. de Gen. 11. Jan. 1878; Arch. de Genève 61. 16. 1878; C. R. 86. 37. 106. 1878.

Digitized by Google

Sobald der zu der Umgebungstemperatur gehörige Verflüssigungsdruck erreicht ist, kondensiert sich der Sauerstoff in dem ganzen Rohre *M*, da die Temperatur von — 130° unter der kritischen Temperatur des Sauerstoffes liegt. Durch Öffnen des Hahnes kann man den flüssigen Sauerstoff in die Atmosphäre hinaustreten lassen. Der Sauerstoff ist schwach bläulich. Die Verflüssigungsdrucke wurden von Pictet viel zu hoch, fast um das Sechsfache zu hoch angegeben. Der kritische Druck des Sauerstoffes (bei — 118°) ist, wie man jetzt weiß, nicht höher als 50 Atm.



Figur 166.

Pictet machte denselben Versuch auch mit Wasserstoff. Er erzeugte den Wasserstoff durch Erhitzen von ameisensaurem Kali und Ätzkali und setzte ihn einem Druck von 150 Atm. bei — 140° aus. Sobald der Wasserstoff in die Atmosphäre hinausgelassen wurde, also plötzlich ausgedehnt wurde, wodurch seine Temperatur sich außerordentlich erniedrigen mußte, glaubte Pictet einen dunklen, stahlblauen Flüssigkeitsstrahl zu erkennen, der bald aufhörte, aber ein Prasseln, wie von Eisstücken, an dem Boden ergab. Der Klang der auffallenden Stücke soll metallähnlich gewesen sein. Doch ist es nach unseren heutigen Kenntnissen zweifellos, daß in diesen Beobachtungen Täuschungen untergelaufen sein müssen. Erstens ist flüssiger Wasserstoff, wie man jetzt weiß, wasserhell, nicht stahlblau, zweitens ist er nicht metallähnlich. Wodurch der Irrtum von Pictet entstand, ist nicht mehr festzustellen.

III. Versuche zur Erzeugung größerer Mengen von flüssigen Gasen und Studium ihrer Eigenschaften.

11. Nachdem so die schwer koerziblen Gase bis auf Wasserstoff (Helium kannte man noch nicht) flüssig gemacht waren, wenn auch nur in geringen Quantitäten und für kurze Zeit, gingen die Bemühungen dahin, Einrichtungen und

Digitized by Google

Methoden zu finden, durch welche es gelänge, größere Quantitäten verflüssigter Gase für längere Zeit zu erhalten, zum Teil, um deren Eigenschaften zu studieren, zum Teil, um die durch sie erzeugten tiefen Temperaturen zu wissenschaftlichen Untersuchungen zu benutzen.

Da sich durch die Experimente von CAILLETET und PICTET gezeigt hatte, daß von den vier Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff der Sauerstoff sich am leichtesten kondensieren lasse, die wenigst tiefe Temperatur zur Kondensation erfordere, so erstrebte man zunächst die dauernde Verflüssigung des Sauerstoffes. Das Mittel dazu bestand darin, durch ein womöglich unter Atmosphärendruck stehendes verflüssigtes Gas eine so tiefe Temperatur zu erzeugen, daß sie tiefer wäre als die kritische Temperatur des Sauerstoffes, so daß man dadurch den Sauerstoff durch Anwendung passenden Druckes zu einer statischen Flüssigkeit kondensieren könnte.

Die erste Frage war also die nach den passenden Kältemitteln. CAILLETET[1] untersuchte diese Fragen zuerst weiter und studierte das Äthylen als Kältemittel. Dessen normaler Siedepunkt ist etwa bei $-102,4^0$, so daß er nicht ausreicht, um die kritische Temperatur des Sauerstoffes (-118^0) erreichen zu lassen. Sonst aber hat flüssiges Äthylen sehr angenehme Eigenschaften, da es sich in Gefäße gießen läßt und langsam in ihnen siedet. CAILLETET wollte auch das Methan[2] anwenden, dessen normale Siedetemperatur tiefer ist. Bevor er jedoch zum Abschluß seiner Untersuchungen kam, nahmen WROBLEWSKI und OLSZEWSKI[3] diese Versuche mit dem CAILLETETschen Apparat auf. Ihre Neuerung, die zum Ziele führte, war die, daß sie das Äthylen nicht bei Atmosphärendruck anwendeten, sondern unter geringerem Drucke verdampfen ließen, eine Methode, welche schon FARADAY mit bestem Erfolg bei der festen Kohlensäure angewendet hatte, und welche PICTET bei seiner oben angeführten Methode benutzt hatte. Sie kombinierten also im wesentlichen den CAILLETETschen Apparat mit der PICTETschen Anordnung. Dadurch gelang es ihnen, die Temperatur des Äthylenbades bedeutend zu erniedrigen. Sie maßen die Temperatur mit einem Wasserstoffthermometer und fanden, daß Äthylen, wenn es unter dem Drucke von 25 mm Hg siedet, die Temperatur -136^0 C hat. Als sie in ein solches Bad — die Anwendung der Luftpumpe zur Druckverminderung bringt natürlich Komplikationen in der experimentellen Anordnung hervor — das umgebogene Rohr des CAILLETETschen Apparats brachten, in welchem Sauerstoff von etwas mehr als 20 Atm. sich befand, verflüssigte sich dieser glatt. Er bildet eine durchsichtige, äußerst bewegliche, schwach bläuliche Flüssigkeit. Die Drucke, die zur Verflüssigung nötig sind, waren

Temp.	— 135,8	— 134,8	— 134,4	— 131,6	— 129,6
Druck	22,2	23,18	24,4	25,85	27,02 Atm.

Bei höheren Temperaturen steigen die Drucke rasch. WROBLEWSKI[4] bestimmte bald darauf die Dichte des flüssigen Sauerstoffes — aus der Menge des angewendeten Gases und dem Volumen der erzeugten Flüssigkeit — und fand bei -130^0, also ca. 27 Atm. den Wert 0,899. Stickstoff, Luft und Kohlenoxyd ließen sich in diesem Apparat noch nicht dauernd kondensieren.

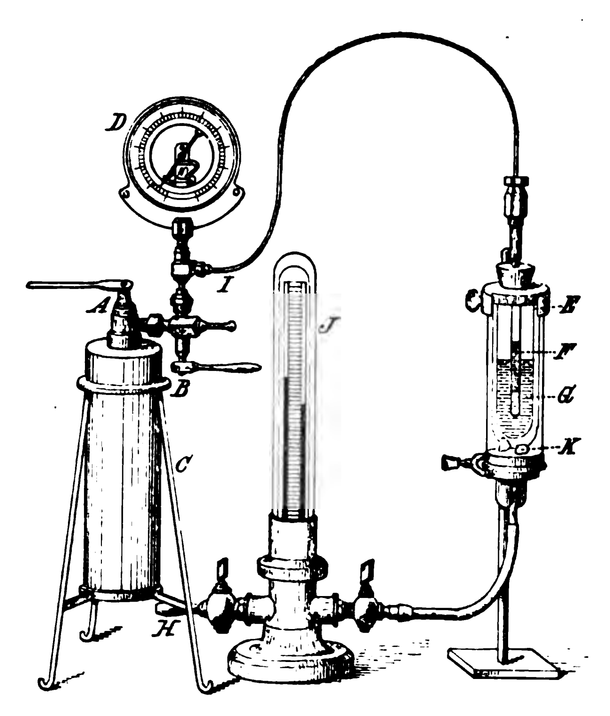
12. Das Prinzip der Verdampfung von Äthylen (oder auch Stickoxydul) unter niedrigem Drucke zur Erzeugung tiefer Temperaturen, um Sauerstoff zu kondensieren, wurden bald darauf auch von DEWAR[5] angewendet. DEWAR hat den von ihm konstruierten Apparat zu vielfachen Untersuchungen benutzt.

---

[1] L. CAILLETET, C. R. **94.** 1224. 1882. — [2] L. CAILLETET, ibid. **98.** 1565; **99.** 213. 1881. — [3] S. WROBLEWSKI u. K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. **20.** 243. 1883. — [4] S. WROBLEWSKI, ibid. **20.** 860. 1883. — [5] J. DEWAR, Phil. Mag. (5) **18.** 210. 1884.

Digitized by Google

Der Apparat ist in Figur 167 angegeben. Der Sauerstoff, welcher verflüssigt werden soll, befindet sich, auf 150 Atm. komprimiert, in der Flasche *C*. Von dort kann er durch einen Hahn *A* und durch das Kupferrohr *I* in das Kondensationsrohr *F* treten, welches aus Glas besteht und in einem Kautschukstöpsel *E* befestigt ist. Das Kondensationsrohr befindet sich im Innern des Glasrohres *G*, welches flüssiges Äthylen, feste Kohlensäure, oder flüssiges Stickoxydul enthält. Die Dämpfe dieser Substanzen werden durch eine Luftpumpe, die bei *H* angesetzt wird (*J* ist das Manometer für die Luftpumpe), abgesaugt und umspülen, wenn sie aus der Flüssigkeit austreten, zunächst das Rohr *G* von außen. Zur Vermeidung des Beschlagens durch Wasserdampf sind bei *K* Chlorcalciumstücke angebracht. Das Kondensationsrohr *F* ist 5 mm weit und hat eine Wandstärke von 3 mm. Zur Kondensation von Sauerstoff in Äthylen unter 25 mm Druck genügt ein Druck von 20—30 Atm. Um Sauerstoff in fester Kohlensäure oder in flüssigen Stickoxydul, ohne Anwendung der Luftpumpe, zu kondensieren, muß man den CAILLETETschen Kunstgriff benutzen, daß man den komprimierten Sauerstoff adiabatisch expandiert, was durch Öffnung des Hahnes *B* geschehen kann.



Figur 167.

13. Nach ihren ersten gemeinschaftlichen Versuchen arbeiteten WROBLEWSKI und OLSZEWSKI getrennt in der gleichen Richtung. WROBLEWSKI[1] konnte bald darauf durch eine besser wirkende Luftpumpe den Druck des flüssigen Äthylens statt bis auf 25 mm Hg jetzt bis auf 10 bis 9,5 mm Hg erniedrigen und erreichte dadurch Temperaturen, die bis -152^0 C heruntergingen. Darin läßt sich Sauerstoff natürlich leicht verflüssigen. WROBLEWSKI[2] machte nun nach dem PICTETschen Prinzip die Anordnung, daß er in dem Rohre, in welchem er Sauerstoff flüssig gemacht hatte (durch Äthylen) den Druck erniedrigte, so daß der Sauerstoff unter Atmosphärendruck oder noch niedrigerem Drucke verdampfte, und in dieser so erzeugten noch tieferen Temperatur kondensierte er andere Gase. Bei diesen Versuchen benutzte er zur Temperaturmessung sowohl ein Wasserstoffthermometer, wie auch ein Thermoelement aus (galvanoplastischem) Kupfer und Neusilber. Beide gaben bei gehörigen Vorsichtsmaßregeln übereinstimmende Werte. Durch Vermehren oder Vermindern des Druckes in dem Kältebade konnte er die Temperatur erhöhen oder verringern und konnte so in dem verflüssigten Gas den Moment beobachten, wo die ganze Flüssigkeit in den CAGNIARD-LATOURschen Zustand übergeht, also den kritischen Zustand passiert.

---

[1] S. WROBLEWSKI, WIED. Ann. **25.** 371. 1885. — [2] S. WROBLEWSKI, C. R. **97.** 1553. 1883.

Digitized by Google

Die Siedetemperaturen des Sauerstoffes unter hohen Drucken waren folgende:

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−125,2	41,15	−140,46	23,28
−130,1	34,86	−145,2	17,20
−135,1	29,46		

Die kritische Temperatur des Sauerstoffes ist — 118°, der kritische Druck 50 Atm.

Bei 740 mm Druck siedet der Sauerstoff bei — 181,5° C.

14. Durch Verdampfen des so verflüssigten Sauerstoffes unter niedrigem Drucke der Atmosphäre, also unter der Luftpumpe, konnte nun WROBLEWSKI die Temperaturen wesentlich erniedrigen bis auf — 200°.

Es ergab sich nämlich für Sauerstoff:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
−181,5	740	−195,18	59
−190,0	160	−200,4	20

Der Sauerstoff bleibt bis zu dieser tiefen Temperatur stets flüssig (nach OTSZEWSKI noch viel weiter).

So gelang es WROBLEWSKI, Stickstoff, Kohlenoxyd und Luft durch Abkühlung in verdampfendem Sauerstoff flüssig zu machen.

Es ergab sich für Stickstoff die kritische Temperatur zu 146,35°, der kritische Druck zu 32,08 Atm.

Bei tieferen Temperaturen waren folgende Drucke P in Atmosphären zur Verflüssigung des Stickstoffes nötig.

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−146,35	32,08 (krit. Zustand)	−154,59	18,38
−151,85	23,48	−158,42	14,82

Ebenso ergab sich, daß die kritische Temperatur des Kohlenoxyds $\vartheta = -141{,}1^0$ und der kritische Druck 34,9 Atm. betrug. Bei anderen Drucken hatte Kohlenoxyd folgende Siedetemperaturen:

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−143,33	30,98	−155,80	15,98
−148,46	22,76	−157,45	14,22
−151,37	19,32		

Bei 1 Atm. Druck ist der Siedepunkt des Kohlenoxyds — 190°

Die Luft wurde natürlich in dieser tiefen Temperatur auch leicht flüssig. Ihre kritische Temperatur ist ca. — 142°, ihr kritischer Druck 37,8 Atm. Indes verhält sich die Luft nicht wie eine einfache Flüssigkeit, was sie ja auch nicht ist.[1] Läßt man die flüssige Luft unter Atmosphärendruck (ca. — 191°) verdampfen, so verdampft der Stickstoff als flüchtigere Flüssigkeit in verhältnismäßig größerer Menge als der Sauerstoff. Daher wird die Luft von selbst beim Verdampfen immer ärmer an Stickstoff, also sauerstoffreicher. Näheres darüber s. unten.

[1] S. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 26. 134. 1885.

Digitized by Google

15. Nachdem WROBLEWSKI so Stickstoff und Kohlenoxyd verflüssigt hatte, gelang es ihm weiter, indem er diese wieder unter niedrigen Druck brachte, noch tiefere Temperaturen zu erzeugen. Es zeigte sich, daß Stickstoff und Kohlenoxyd bei Temperaturen in der Nähe von — 200° fest werden, während Sauerstoff flüssig bleibt.

Der Stickstoff gab unter erniedrigtem Drucke folgende Resultate:

t	P (mm Hg)
– 193	740
– 201,25	100

Bei 60—70 mm Druck und der zugehörigen Temperatur — 203° erstarrt der Stickstoff. Fester Stickstoff zeigt dann folgende Temperaturen und Drucke:

t	P (mm Hg)
– 204	60
– 206	42

Für Kohlenoxyd ergab sich die Siedetemperatur $t = -190$ bei $P = 735$ mm. Ferner:

t	P (mm Hg)
– 197,5	160
– 198,83	100

Bei 100—90 mm Druck und der zugehörigen Temperatur — 199° erstarrt das Kohlenoxyd und zeigt dann folgende Werte:

t	P (mm Hg)
– 201,5	60
– 201,6	40

Die sehr tiefen Temperaturen ergaben am Wasserstoffthermometer schon einige Abweichung gegen das Thermoelement. Über die Temperaturmessungen bei so tiefen Temperaturen mußten erst weitere Untersuchungen Sicherheit bringen.

16. Sehr viel ausgedehnter und durch 20 Jahre hindurch fortgesetzt, sind die Versuche von OLSZEWSKI[1], der zuerst mit WROBLEWSKI zusammen gearbeitet hatte, und sie dann weiter führte. In ähnlicher Weise wie OLSZEWSKI in Krakau arbeitete gleichzeitig DEWAR in England und mit demselben Erfolg.[2] OLSZEWSKI benutzte auch zuerst flüssiges Äthylen, welches im Vakuum bei – 150° verdampfte, als Kältemittel, und verflüssigte darin Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Methan. Er benutzte dann einen Apparat[3], in welchem er flüssigen Sauerstoff als Kältemittel anwendete, und durch welchen er Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sumpfgas zum Frieren brachte, durch Erniedrigung des Druckes bezw. der Temperatur. Er fand, daß Sauerstoff selbst bei — 211 bis — 220° noch nicht fest wurde. Durch Verdampfung von festem Stickstoff bei 4 mm Druck erhielt er die tiefste erreichte Temperatur von — 225°. In diesen tiefen Temperaturen brachte er zur Verflüssigung und zum Erstarren:

---

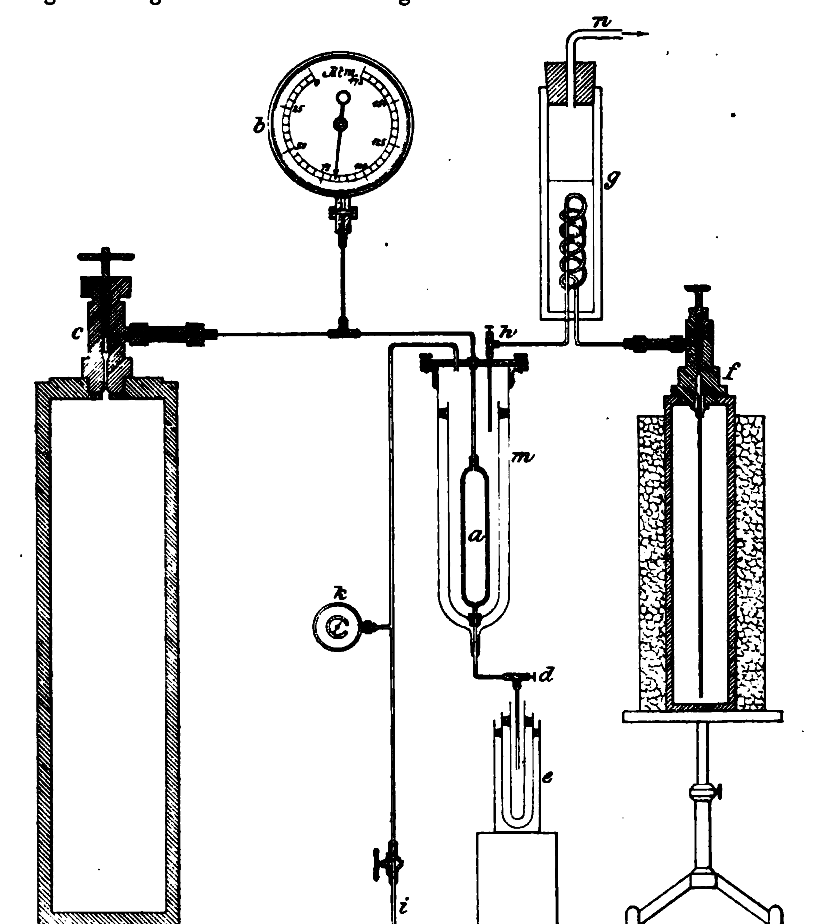
[1] K. OLSZEWSKI gibt Phil. Mag. (5) 39. 188. 1895 einen zusammenfassenden Bericht über seine Arbeiten. — [2] Über die Prioritätsfrage zwischen OLSZEWSKI und DEWAR siehe K. OLSZEWSKI, Phil. Mag. 39. 188. 1895. J. DEWAR, ibid. p. 298. M. M. PATTISON u. MUIR, Nature 51. 364. 388. 1895. J. DEWAR, ibid. p. 365 u. 413. MUIR spricht OLSZEWSKI in der Hauptsache die Priorität zu. — [3] K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. 31. 58. 1887.

Digitized by Google

Chlor, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Äthylen. Siliciumtetrafluorid konnte nicht in den flüssigen, sondern nur in den festen Zustand gebracht werden. Ferner brachte er zum Erstarren: Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid.

Zur Messung der Temperaturen benutzte er immer ein Wasserstoffthermometer und fand, daß das Wasserstoffthermometer bis unter -200^0 richtige Resultate liefere, was sich nachher bestätigte.

17. Um größere Quantitäten Sauerstoff oder Luft flüssig zu machen und den Sauerstoff unter normalem Drucke als Kältebad zu gebrauchen, benutzte er die in Figur 168 gezeichnete Anordnung.



Figur 168.

Der Sauerstoff oder die Luft ist in der Eisenflasche von 10 Liter Inhalt auf 100 Atm. zusammengepreßt. Durch ein Rohr ist diese Flasche verbindbar mit der kleinen Eisenflasche *a* von 400 ccm Inhalt. Sie ist zugleich mit dem Manometer *b* verbunden. Die Flasche *a* befindet sich in dem Glasgefäß *m* mit doppelten Wänden (DEWARsches Gefäß), in welches flüssiges Äthylen gefüllt wird. Dieses befindet sich, schon flüssig, in der Flasche *f*, die wie ein Syphon eingerichtet ist, in Eis und Salz steht und etwa 1 kg flüssiges Äthylen enthält. Das Äthylen geht von *f* zunächst durch ein Rohr *g*, welches in einer Mischung

Digitized by Google

von Kohlensäure und Äther steht, die selbst unter erniedrigtem Drucke durch eine Luftpumpe verdampft und deren Temperatur dadurch auf -100^0 gebracht wird. Das flüssige Äthylen geht durch *h* in das Gefäß *m*, und wird dort durch eine Luftpumpe, die bei *i* angesetzt wird, unter niedrigem Drucke verdampft. Dieser Druck wird am Manometer *K* abgelesen. Dadurch füllt sich nun *a* mit flüssigem Sauerstoff. Um den Sauerstoff abzulassen, wird der Hahn *d* geöffnet, wodurch der flüssige Sauerstoff unter atmosphärischen Druck tritt und seine Temperatur auf $-181,4^0$ erniedrigt wird. Der Sauerstoff fließt in das Gefäß *e* mit dreifachen Wänden.

18. Mittels der so erzielten niedrigen Temperaturen konnten fast alle bekannten Substanzen von OLSZEWSKI, DEWAR u. a. in den flüssigen bezw. festen Zustand übergeführt werden. Auch alle damals bekannten Gase wurden bei diesen Temperaturen leicht kondensiert. Nur der Wasserstoff trotzte allen Versuchen, ihn flüssig zu machen (s. unten).

Von den verflüssigten Gasen ist zunächst das Fluor interessant. Es wurde von MOISSAN und DEWAR[1] verflüssigt, indem sie es zuerst durch bei niedrigem Drucke siedenden Sauerstoff leiteten. Durch flüssige Luft bei Atmosphärendruck wird es leicht flüssig[2]: der Siedepunkt ist -187^0. Die Dichte ist 1,14. Bei -210^0 verbindet es sich nicht mit trockenem Sauerstoff, Wasser, Quecksilber, verbrennt aber in Wasserstoff und mit Terpentinöl. Mit feuchtem Sauerstoff bildet es eine explodierende Verbindung. Bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes verbindet sich Fluor sehr heftig mit Jod, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Kalium und Natrium. Ein Gemenge von kristallinischem Anthracen und flüssigem Fluor ist sehr explosiv.

Es sei hier gleich angeführt, wie sich Fluor bei den viel tieferen, durch flüssigen Wasserstoff erlangten Temperaturen verhält. Bei $-252,5^0$ ist Fluor ein weißer fester Körper[3], der beim Erwärmen braun wird. Bei ca. -233^0 wird es eine braune Flüssigkeit. Das feste Fluor von der Temperatur des siedenden Wasserstoffes verbindet sich mit diesem unter heftiger Explosion.

19. Auch die neu in der Atmosphäre entdeckten Edelgase Argon, Xenon, Krypton, Neon, Helium wurden den Verflüssigungsversuchen unterworfen. Es zeigte sich, daß Helium ebenso wie Wasserstoff durch die bis dahin erreichten Temperaturen nicht kondensiert werden konnten, wie überhaupt Helium das am schwersten zu kondensierende Gas ist und bis heute noch nicht verflüssigt ist (s. unten).

Argon wurde zuerst von OLSZEWSKI[4] verflüssigt. Im CAILLETETschen Apparat ergab sich die kritische Temperatur zu -121^0, der kritische Druck zu 50,6 Atm., so daß also die kritischen Elemente des Argons weit von denen des Stickstoffes abweichen und nahe bei denen des Sauerstoffes liegen. Bei niedrigeren Temperaturen waren folgende Drucke zur Verflüssigung nötig:

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−128,6	38	−128,3	25,3
−129,6	35,8	−139,1	23,7
−134,4	29,8	−186,9	1
−136,2	27,3		

Der normale Siedepunkt ist also $-186,9^0$. Die Dichte des flüssigen Argons ist dann etwa $= 1,5$. Bei etwas vermindertem Druck wird das Argon fest, eisähnlich. Der Schmelzpunkt ist $-189,6^0$. Dadurch unterscheidet es sich vom Sauerstoff, der erst bei -227^0 fest erhalten wurde.[5]

[1] H. MOISSAN u. J. DEWAR, C. R. **124.** 1202. 1897. — [2] ibid. **125.** 505. 1897. — [3] H. MOISSAN u. J. DEWAR, ibid. **136.** 641. 785. 1903. — [4] K. OLSZEWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **16.** 380. 1895. — [5] TH. ESTREICHER, Bull. intern. de Cracow. Acad. 1903. p. 831.

Digitized by Google

Nach neueren Versuchen von Ramsay und Travers[1] ist nach der Wasserstoffskala die kritische Temperatur des Argons $-117,4^0$, der kritische Druck 52,9 Atm., der normale Siedepunkt $-185,8^0$.

Die kritische Temperatur des Kryptons ist nach Ramsay und Travers[2] in der Wasserstoffskala $-62,5$, die des Xenons $+14,77^0$. Der normale Siedepunkt liegt für Krypton bei $-151,7$, für Xenon bei $-109,4^0$. Der kritische Punkt des Neons ist bedeutend tiefer[3], etwa bei -220^0, der Siedepunkt etwa bei -243^0, so daß dessen Verflüssigung durch die bis dahin bekannten Mittel kaum eben zu erreichen war.

20. In der folgenden Tabelle sind als Fortsetzung der Tabelle p. 870 eine Reihe von verflüssigten Gasen mit ihren kritischen Temperaturen ϑ, ihrem kritischen Druck π, ihrer normalen Siedetemperatur t und ihrer Schmelztemperatur τ zusammengestellt. Von den bekannten Gasen sind also nur Wasserstoff und Helium bis dahin nicht kondensierbar gewesen. Die Schmelztemperaturen aber wurden auch zum Teil erst später, nach der Verflüssigung des Wasserstoffes, ermittelt.

Gas	Kritische Temperatur ϑ	kritischer Druck π	Siedepunkt t	Gefrierpunkt τ
Stickstoff	− 146	35	− 195,6	− 210,5
Sauerstoff	− 118,8	50,8	− 182,83 (Heliumskala)	− 227
Luft	− 140	39	− 191,4	—
Kohlenoxyd . . .	− 139,5	35,5	− 190	− 207
Stickoxyd	− 93,5	71,2	− 153,6[4]	− 167
Methan	− 81,8	54,9	− 164	− 185,8
Ozon	—	—	− 119 bis − 125	—
Äthan	+ 32	48,8	− 93	unter − 151
Propan	+ 97	44	− 45	dito
Fluorwasserstoff . .	—	—	—	− 92,3
Antimonwasserstoff .	—	—	− 18	− 91,5
Selenwasserstoff . .	+ 138	91	− 41	− 68
Fluorsilicium . . .	—	—	—	ca. − 102
Fluor	—	—	− 187	− 233
Argon	− 117,4	52,9	− 185,8	—
Krypton	− 62,5	54,2	− 151,7	—
Xenon	+ 14,77	57,2	− 109,4	—
Neon	− 220 (?)	—	− 243 (?)	—

21. Die Methode, welche Olszewski und Dewar anwendeten, um zu größeren Quantitäten verflüssigter Gase zu gelangen, war die von Pictet zuerst angewendete. Man nennt sie zweckmäßig die Kaskadenmethode. Es wird durch eine Reihe von Flüssigkeiten, die bei immer tieferer Temperatur normal oder unter vermindertem Drucke sieden, schließlich, indem jede vorhergehende Flüssigkeit als Kondensatorbad für die folgende dient, die gewünschte tiefe Temperatur erreicht. Diese Methode hat sich besonders bewährt, und es wurden Einrichtungen nach ihr an verschiedenen Orten getroffen, solange man nicht durch die Lindesche Maschine auf einfachere Weise flüssige Luft herstellen konnte. Zum Teil aber arbeitet man noch sowohl in der Technik, wie auch in wissenschaftlichen Laboratorien nach dieser Kaskadenmethode. Sie bietet für wissenschaftliche Zwecke zum Teil den Vorteil, daß man in den Anwendungen nicht auf die Siedetemperatur der Luft (ca. -191^0) beschränkt ist, sondern daß man das ganze Intervall der Temperaturen von 0^0 bis -191^0 eventuell benutzen kann.

Solche Einrichtungen nach der Kaskadenmethode hat Pictet in seinem Kältelaboratorium in Berlin getroffen. Die drei Flüssigkeiten, welche die Kas-

[1] W. Ramsay u. M. W. Travers, Phil. Trans. **197**. 47. 1901. — [2] l. c. — [3] M. W. Travers u. A. Jacquerod, Phil. Trans. **200** A. 177. 1902. — [4] Nach Ramsay u. Travers ist der Siedepunkt $-149,9$.

Digitized by Google

kaden bildeten, waren 1. die sogen. „Flüssigkeit PICTET" (Mischung von schwefliger Säure und Kohlensäure), durch welche Temperaturen zwischen 0° und —80° erzeugt werden, 2. Stickoxydul, welches Temperaturen bis —135° erzeugt und 3. flüssige Luft, welche Temperaturen bis —191° oder beim Sieden unter vermindertem Druck sogar bis ca. —213° erzeugt.

In dem Kryogenlaboratorium von KAMMERLINGH ONNES in Leyden, welches ebenfalls nach der Kaskadenmethode arbeitet, werden die drei aufeinanderfolgenden Zirkulationen durch 1. Chlormethyl, 2. Äthylen und 3. Sauerstoff ausgeführt.[1] Die Pumpen für diese Zirkulationen sind Quecksilberdruckpumpen besonderer Konstruktion.[2]

Auch das Kryogenlaboratorium von OLSZEWSKI in Krakau war nach der Kaskadenmethode eingerichtet, bis die bequemeren Herstellungsmethoden für flüssige Luft eine Änderung desselben veranlaßten.[3]

22. Eine Reihe von verflüssigten Gasen werden heute von dem Handel hergestellt und geliefert. Sie werden in eisernen Flaschen, die auf den nötigen Druck geprüft sind, versendet. Die Flaschen sind mit einem Regulierventil versehen, um den Austritt der Flüssigkeit, bezw. ihres Dampfes in mäßiger Geschwindigkeit vornehmen zu lassen. In Laboratorien werden am häufigsten Kohlensäureflaschen verwendet. Öffnet man das Ventil, so strömt die gasförmige Kohlensäure heftig aus. Wenn man vor das Ventil einen Tuchbeutel hält, so sammelt sich in diesem, infolge der Verdunstungskälte, die Kohlensäure in Form von Kohlensäureschnee mit einer Temperatur von —79°.[4]

Andere durch den Handel zu beziehende flüssige Gase sind: Schweflige Säure[5], Stickoxydul, Acetylen, Ammoniak, Chlor, Chlormethyl, Chloräthyl.[6]

IV. Die Erzeugung flüssiger Luft in großen Quantitäten nach dem Joule-Kelvinschen Prinzip und die Eigenschaften flüssiger Luft.

a) Die Maschinen von LINDE und HAMPSON.

23. Die Erzeugung immer tieferer Temperaturen, die schließlich bis zur Verflüssigung der Luft geführt haben, nach der Kaskadenmethode beruhte auf der Wärmehebung durch Leistung äußerer Arbeit. Die Dämpfe einer flüchtigen Flüssigkeit werden durch äußere Arbeit abgesaugt, wodurch die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigt wird, und die Dämpfe werden dann, wieder durch äußere Arbeit komprimiert und durch eine bequem erreichbare Abkühlung kondensiert, so daß dieselbe Flüssigkeit immer wieder verdampft und verflüssigt wird und es direkt die äußere Arbeit ist, durch welche die Wärme aus der tiefen Temperatur (des Refrigerators) in die höhere (des Kondensators) gehoben wird. Indem man den Refrigerator einer Flüssigkeit als Kondensator einer anderen, mit tieferem

[1] H. KAMMERLINGH ONNES, Versl. K. Ak. van Wet. Amsterdam 1894/95. p. 164. Über die Chlormethylzirkulation s. H. KAMMERLINGH ONNES, Comm. Lab. Leyden Nr. 87. 1903/04. — [2] H. KAMMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab. Leyden Nr. 54. 36 pp. 1899/1900. — [3] Eine Beschreibung des Kryogenlaboratoriums in Krakau im Jahre 1897 gibt TH. v. ESTREICHER, Ztschr. f. komp. u. flüss. Gase **1.** 128. 1847. — [4] Feste Kohlensäure erhält man außer durch das Tuchsieb auch dadurch, daß man die flüssige Kohlensäure aus dem umgestürzten Stahlzylinder in eine tubulierte Glasvorlage strömen läßt, deren Hals in ein untergestelltes Becherglas taucht. Bei richtiger Regulierung des Zuflusses sammelt sich in dem Becherglas reichlich Kohlensäureschnee (Ztschr. f. Kälteindustrie **7.** 212. 1900). — [5] Über industrielle Darstellung der schwefligen Säure und über die Behandlung der Bomben s. d. Monographie A. HARPF, Flüssiges Schwefeldioxyd, Samml. chem. techn. Vorträge **5.** Heft 7—10. 179 pp. 21 Abb. Stuttgart, F. Encke, 1900. — [6] Über die industrielle Herstellung dieser Substanzen s. E. MATHIAS, Revue générale des sciences **12.** 902. 965. 1901.

Digitized by Google

Siedepunkte, benutzt, also das Kaskadenprinzip anwendet, erreicht man durch Aufwendung der äußeren Arbeit immer tiefere Temperaturen.

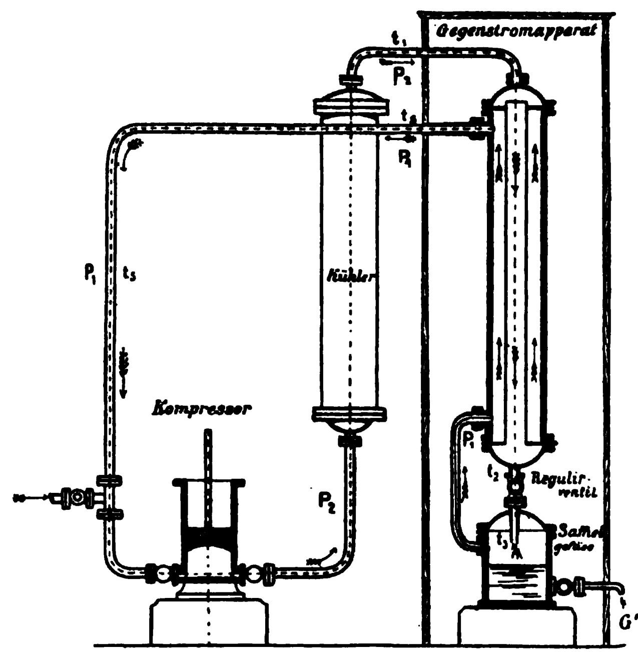
24. Auf ganz anderen Prinzipien beruht dagegen die Methode, welche LINDE[1] zuerst angewendet hat, um die Luft zu kondensieren, eine Methode, welche die Erzeugung flüssiger Luft so vereinfacht und verbilligt hat, daß von da an die tiefen Temperaturen, die man durch sie erzeugt, erst allgemein und bequem zugänglich geworden sind. Diese Methode beruht, wie schon oben p. 629 erwähnt, auf der Temperaturerniedrigung, welche ein Gas erleidet, wenn es von höherem Drucke durch eine Öffnung zu niedrigem Drucke übergeführt wird, eine Temperaturerniedrigung, die zuerst von JOULE und KELVIN experimentell nachgewiesen wurde. Diese Temperaturerniedrigung beruht darauf, daß die Luft kein vollkommenes Gas ist, sondern Abweichungen von dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz zeigt. Während bei einem idealen Gase, die innere Energie U bloß von der Temperatur abhängig, aber unabhängig vom Volumen ist, so daß $\partial U/\partial v = 0$ ist, ist das bei wirklichen Gasen, speziell bei der Luft, nicht der Fall. Ein Quantum Luft enthält bei derselben Temperatur, wenn sie ein größeres Volumen einnimmt, eine größere Energie, als wenn sie ein kleineres Volumen einnimmt. Nach den Vorstellungen von VAN DER WAALS ziehen die Moleküle des Gases einander an. Wird also das Volumen eines Quantums Luft vergrößert, so muß positive Arbeit gegen diese Anziehungskräfte geleistet werden. Läßt man die Luft also von geringerem spezifischen Volumen auf größeres sich expandieren, wie es bei dem JOULE-KELVINschen Versuch geschieht, so muß gegen die Anziehungskräfte eine Arbeit geleistet werden und diese wird geleistet dadurch, daß das Gas Wärme verliert, also seine Temperatur erniedrigt. Die JOULE-KELVINsche Temperaturerniedrigung beruht also auf innerer Arbeit der Anziehungskräfte der Moleküle, statt der sonst durch äußere Arbeit erzeugten Temperaturerniedrigung. Obwohl diese Abkühlung sehr gering ist, so gelingt es LINDE dadurch, daß er, wie bei der Dynamomaschine, die Ursache durch die Wirkung stets verstärken läßt, eine fortdauernd weitergehende Abkühlung des Gases zu erreichen, welche schließlich zu einer Verflüssigung desselben führt. Diese weitergehende Abkühlung geschieht durch Anwendung eines Gegenstromapparats, welcher neben der Benutzung des JOULE-KELVINschen Prinzips die Hauptsache zur Erlangung des gewünschten Zweckes ist. Die LINDEsche Luftverfüssigungsmaschine ist in Figur 169 schematisch gezeichnet. Durch einen Kompressor wird die Luft von einem Drucke p_1 (22 Atm.) auf einen Druck p_2 (65 Atm.) komprimiert und in einem Kühler durch fließendes Wasser oder ein anderes Kältebad etwa auf 0^0 oder weniger abgekühlt. Die so komprimierte Luft wird nun durch ein Rohr mit regulierbarer Öffnung, das Regulierventil, in einen anderen Raum eingelassen, in welchem durch die Saugwirkung des Kompressors der Druck dauernd auf 22 Atm. gehalten wird. Dadurch kühlt sich die austretende Luft um etwa 8^0 ab. Diese abgekühlte Luft aber wird, ebenso wie die an die Öffnung herangeführte, durch einen Gegenstromapparat geführt. Dieser ist die Hauptsache bei der ganzen Anordnung. Er besteht aus zwei spiralförmigen, ineinander gelegten Röhren von 100 m Länge, von denen das innere Rohr 3 cm, das äußere 6 cm Durchmesser hat. Die Rohrwindungen sind voneinander und nach außen durch Schafwolle wärmeisoliert. Die abgekühlte Luft strömt durch das äußere Rohr ab, während die komprimierte Luft durch das innere Rohr zur Öffnung hinströmt. Die beiden Luftmassen tauschen durch die Rohrwandung hindurch ihre Temperaturen nahezu aus, so daß die vorher abgekühlte Luft von -8^0 bis etwa 0^0 erwärmt, während die neu hinzuströmende Luft sich auf -8^0 ungefähr abkühlt und so an die Öffnung herankommt. Beim Austritt aus der Öffnung erfährt sie nun wieder eine

[1] C. LINDE, WIED. Ann. **57**. 329. 1896. Die erste Veröffentlichung über diese Maschine rührt von M. SCHRÖTER, Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **39**. 1157. 1895, her.

Digitized by Google

Abkühlung von ca. 8° bis auf — 16°, kühlt dann die neue Luft weiter ebenso tief ab, und so schrauben sich Ursache und Wirkung immer mehr in die Höhe, bis die Temperatur so tief geworden ist, daß die Luft unter dem angewendeten Drucke (22 Atm.) kondensiert wird. Diese flüssige Luft kann man nun durch einen Hahn in die Atmosphäre herauslassen, wodurch sich die Temperatur auf etwa — 191° erniedrigt.

So gelingt es, sofort literweise flüssige Luft zu erzeugen, ohne andere Hilfsmittel, sondern direkt durch die Arbeit, welche zur Erhaltung der Druckdifferenz nötig ist.



Figur 169.

Die Maschine von LINDE arbeitet mit zweistufiger Expansion der Luft. Die Luft wird von Atmosphärendruck auf 65 Atm. gebracht und dann von 65 Atm. auf 22 Atm. expandiert und die flüssige Luft wird dann auf Atmosphärendruck gebracht. Diese Anordnung hat ökonomischen Vorteil, da die erzeugte Abkühlung von der Druckdifferenz $p_2 - p_1$, die zu leistende Arbeit aber von dem Verhältnis p_2/p_1 abhängt. Je größer also der Druck p_1 ist, desto kleiner ist die verlangte Arbeit bei gleicher Druckdifferenz.[1]

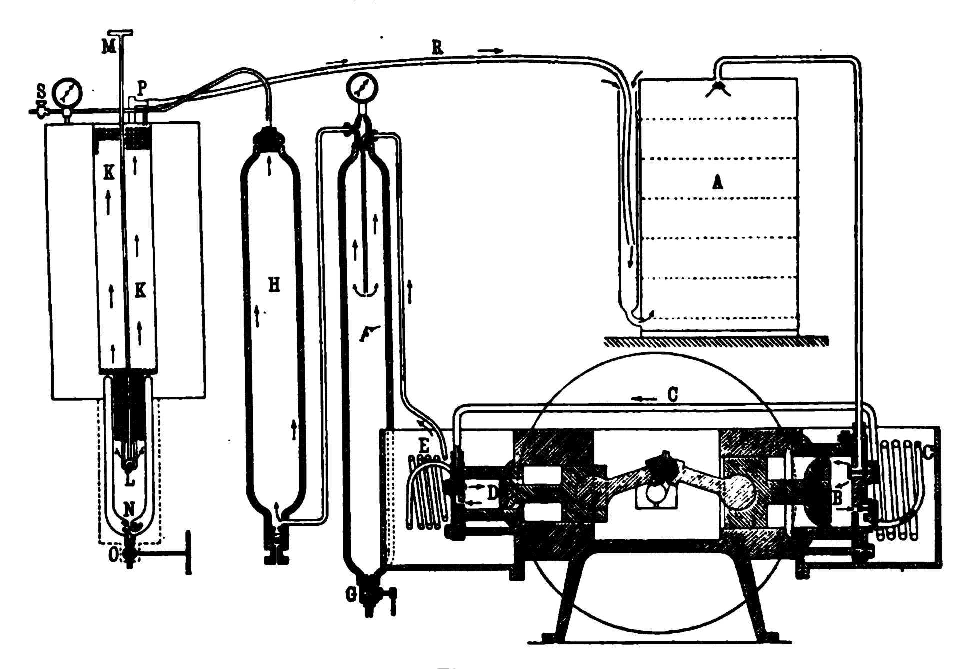
Die LINDEsche Maschine ist ein ziemlich komplizierter und mit außergewöhnlicher Sorgfalt zu behandelnder Apparat, der in Laboratorien oft zu Mißerfolgen geführt hat, bei besonders sorgfältiger Behandlung aber stets leistungsfähig ist. Die erste Verflüssigung der Luft nach Ingangsetzung des Apparats erfordert gewöhnlich mehrere Stunden.

25. Gleichzeitig mit LINDE und nach englischen Autoren auch unabhängig von ihm hat in England HAMPSON einen Luftverflüssigungsapparat konstruiert,

[1] Eine genaue Beschreibung der LINDEschen Maschine ist in C. LINDE, Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie 4. 23. 1897, enthalten. Zur Theorie der LINDEschen Maschine s. H. LORENZ, Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie 4. 44. 1897. Die Theorie, die PICTET von dem Vorgang in der LINDEschen Maschine gibt (Ztschr. f. kompr. u. verfl. Gase 7. 1. 1903, auch in Buchform Weimar 1903), daß bei ihr die Kälteleistung auf äußerer Arbeit des Gases beruhe, widerspricht allen Tatsachen.

Digitized by Google

der auf ganz denselben Prinzipien beruht.[1] Die Hampsonmaschine liefert wohl die flüssige Luft nicht so ökonomisch, wie die Lindesche, aber sie wird von denen, die mit ihr viel gearbeitet haben (Travers, Olszewski) als weitaus bequemer für den Laboratoriumsgebrauch erklärt, als die Lindesche. Eine Ansicht der Hampsonschen Anordnung[2] gibt Figur 170. Der Kompressor *C* saugt Luft aus dem Zylinder *A* ab. In diesem Zylinder befindet sich gelöschter Kalk auf siebartigen Einsätzen. Die eingesaugte Luft wird durch den Kompressor (Torpedo-Luftkompressor von Whitehead & Co. in Fiume) auf etwa 180 Atm. zusammengepreßt und zwar ist die Kompression zweistufig. In dem ersten Zylinder *B* wird sie auf etwa 14 Atm. gepreßt, geht dann durch das kupferne Schlangen-



Figur 170.

rohr *C* in den Zylinder *D* und wird dort noch etwa auf den 14fachen Druck, also auf 180 bis 200 Atm. zusammengepreßt. Die Zylinder und die Spiralen sind durch Wasser gekühlt. Die Kolbendichtungen aus vulkanisierter Fiber, werden durch das Wasser, das die eingesaugte Luft enthält, geschmiert. Die zusammengepreßte Luft gelangt dann aus *E* in den Wasserabscheider *F*, aus dem von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Hahnes *G* das angesammelte Wasser abgelassen wird. Die so schon weniger feuchte Luft kommt nun in den Hochdruckreiniger *H*, einen aufrechten Zylinder, der mit Ätzkali in Stangen beschickt ist. Dieses nimmt das Wasser und die Reste von Kohlensäure fort. Nun ist die auf etwa 200 Atm. zusammengepreßte Luft trocken und kohlensäurefrei und nun gelangt sie in den eigentlichen Verflüssiger *K*, der dasselbe Prinzip wie der Lindesche

[1] Linde weist seine absolute Priorität gegen Hampson nach (Chem. Ber. **32.** 925. 1899). Die erste Beschreibung der Hampsonschen Maschine scheint die von W. Tilden, Rev. générale des sciences **7.** 329. 1896; Beibl. **20.** 531. 1896 zu sein. Eine Zusammenstellung der Patentliteratur über Luftverflüssigungsmaschinen gibt C. Kausch, Ztschr. f. kompr. u. verfl. Gase **5.** 172—179. 187—197. 1902; **6.** 33. 1902. Siehe auch das Buch von R. A. Hehl, Flüssige Luft, Halle, G. Schwetschke Verlag, 1901, in dem namentlich der Apparat von Ostergreen und Burger, der im wesentlichen der Lindesche ist, ausführlich beschrieben ist. —
[2] W. Ramsay und M. W. Travers, Ztschr. f. phys. Chemie **38.** 669. 1901.

Digitized by Google

aber andere Anordnung besitzt. Er besteht aus zwei oder vier parallel geschalteten Röhren, welche um eine Achse herum spiralförmig in vielen Windungen angeordnet sind. Die Röhren vereinigen sich unten in einem gemeinschaftlichen Ventil *L*, welches von oben durch das Rad *M* betätigt werden kann. Die Windungen befinden sich oben in einem, etwa durch Schafwolle, isolierten Gefäß, der untere engere Teil ist direkt in eine DEWARsche Flasche eingepaßt, in welchem sich die flüssige Luft sammelt. Die nicht flüssig gewordene Luft strömt nach Öffnung des Ventils an den Rohrwindungen vorbei, kühlt diese ab und gelangt durch das weite Rohr *P* und einen Kautschukschlauch *R* wieder (unter Atmosphärendruck) nach *A*. Daß man zwei bezw. vier Spiralen nebeneinander schaltet, hat den Zweck, etwaige Verstopfungen durch Eis oder feste Kohlensäure, die in einer Röhre vorkommen könnten, für den Betrieb unschädlich zu machen. Durch den Hahn bei *O* kann die flüssige Luft abgelassen werden. Um das innere Rohr der DEWARschen Flasche mit der Ausflußröhre in elastischer Verbindung zu halten (was bei der Temperaturerniedrigung notwendig ist), ist eine Glasspirale, nach Art der KUNDTschen Glasfeder, eingeschaltet.

In einer neuen Form ist der HAMPSONsche Verflüssiger in Figur 171 (p. 888) abgebildet.[1] In die vier parallel geschalteten Spiralen gelangt die komprimierte Luft durch *A*, *B*, *C*. Beim Öffnen des Ventils *D* verflüssigt sich die Luft zum Teil und sammelt sich in der Bechkammer *DE*, die übrige Luft streicht wie früher bei den Spiralwindungen vorbei nach oben. Der ganze Apparat ist durch Eiderdaunen oder Wolle wärmeisoliert. Um die Menge der flüssigen Luft in *E* von außen zu erkennen, geht ein Rohr *K* von dem Boden von *E* in den oberen Teil des Glyzerinbehälters *H*. In dieses taucht die Röhre *M* bis nahe zum Boden, welche durch ein biegsames Rohr mit der Höhlung der ausgehöhlten Ventilstange *O* verbunden ist und durch ein Loch *N* dieser Stange mit dem inneren Raume von *E* kommuniziert. Je mehr die flüssige Luft in *E* steigt, um so höher steigt das Glyzerin in *M*.

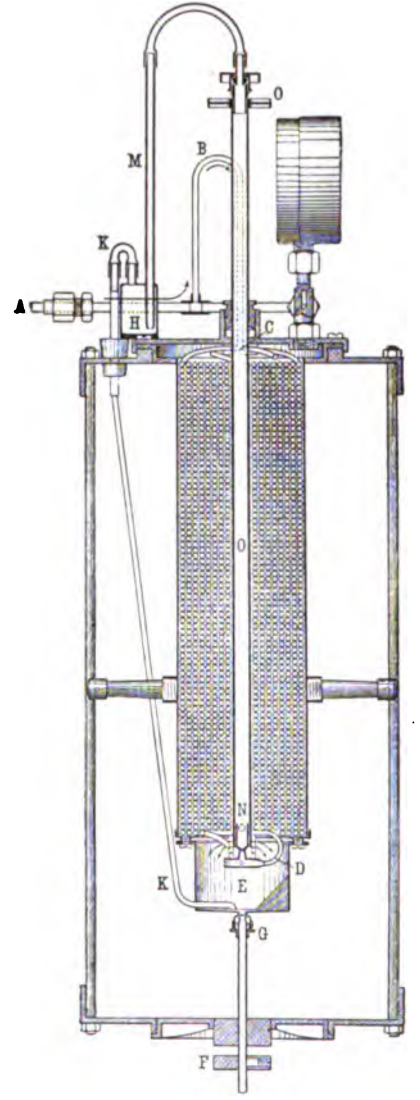
Etwa 4 Minuten nach Öffnung des Ventils erscheint schon flüssige Luft in *E* und die Maschine liefert pro Stunde 1 bis 1,5 Liter, bei etwa 5 Pferden Effekt.[2]

26. OLSZEWSKI[3] hat einen HAMPSONschen Apparat mit zwei Verflüssigern konstruiert, der bei demselben Effektaufwand das Doppelte an flüssiger Luft liefert. Ein anderer von OLSZEWSKI konstruierter Hampsonapparat[4] sei deswegen angeführt, weil er als einfacher Vorlesungsapparat dient. Derselbe ist in Figur 172 (p. 888) dargestellt. Der ganze HAMPSONsche Verflüssiger befindet sich in einer langen DEWARschen Flasche *ee*, die oben versilbert, unten von der Höhe des Auslaßventils *c* an, durchsichtig ist. Das Röhrensystem *bb* besteht aus zwei parallel geschalteten Kupferröhren, die um eine Neusilberröhre gewickelt und mittels dieser an der Messingplatte *kk* befestigt sind. Die Länge jeder Röhre ist 22 m, der äußere Durchmesser 2,5 mm, der innere 1,6 mm. Die ganze Höhe der Wickelung ist 24 cm. Die Röhren gehen unten in das Expansionsventil *c*, das durch das Rad *d* reguliert werden kann. Der ganze Verflüssiger ist mit Flanell so umwickelt, daß er in die DEWARsche Flasche hineinpaßt. Der untere Teil dieser DEWARschen Flasche ist mit einer zweiten Flasche *h* in bekannter Weise durch den Kork *g* verbunden. Mittels des Hahnes *i* kann man die verflüssigte Luft in *h* lassen und *h* dann abnehmen. Um den Apparat in der Vorlesung zu benutzen, nimmt man eine Stahlflasche, welche Luft (trocken und kohlensäurefrei) auf 200 Atm. zusammengepreßt enthält. Indem man diese Flasche mit einem Manometer bei *a*

[1] M. W. TRAVERS, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Deutsche Ausgabe, p. 200. 1905. — [2] Über die Messung der Temperaturen in den Schlangenwindungen des Luftverflüssigungsapparates s. W. P. BRADLEY u. C. F. HALE, Phys. Review **19**. 387. 1904. — [3] K. OLSZEWSKI, DRUDES Ann. **10**. 768. 1903. — [4] K. OLSZEWSKI, ibid. p. 772.

Digitized by Google

ansetzt, und das Ventil so weit öffnet, daß der Druck in der Flasche in 5 Minuten von 200 auf etwa 90 Atm. sinkt, wird die Luft in dem Apparat verflüssigt, die überschüssige Luft tritt nach dem Gegenströmen bei *f* in die Atmosphäre. In 5 Minuten erhält man so 10 bis 20 ccm flüssige Luft. Nimmt man zwei solche Flaschen (von je 18 Liter Inhalt), so erhält man in 10 Minuten etwa 100 ccm flüssige Luft.



Figur 171.

Figur 172.

27. Nachdem durch das LINDEsche Verfahren die Verflüssigung der Luft leicht geworden ist, und sich auch industrielle Anwendungen der verflüssigten Luft ergeben haben, namentlich zur Herstellung von fast reinem, gasförmigen Sauerstoff, versuchte man die Herstellung flüssiger Luft auch ökonomischer zu gestalten.

Die LINDEsche Maschine und die nach demselben Prinzip gebauten erzeugen, wie erwähnt, die tiefen Temperaturen allein durch die innere Arbeit bei der Ausdehnung des Gases. Sie beruhen auf den Abweichungen der Luft vom idealen Gaszustand.

Im Prinzip könnte man natürlich auch die tiefen Temperaturen erreichen, indem man die Luft adiabatisch sich ausdehnen und dadurch äußere Arbeit leisten

Digitized by Google

ließe. Eine Maschine, die das kontinuierlich täte, wäre vorteilhafter als die LINDEsche, weil sie rascher abkühlen würde und weil sie äußere Arbeit wieder gewinnen, also weniger zur Kälteleistung brauchen würde. Aber die praktischen Schwierigkeiten, insbesondere der Schmierung einer bei so tiefer Temperatur arbeitenden Maschine sind so groß, daß die Versuche, solche Maschinen zu konstruieren, die von WILLIAM SIEMENS (1857) und von SOLVAY[1] (1895) unternommen wurden, scheiterten. Indes arbeitet seit einigen Jahren in Frankreich CLAUDE an diesem Problem und er scheint die Aufgabe gelöst zu haben, indem er als Schmiermittel die flüssige Luft selbst verwendete.[2] Seine erste Maschine, die natürlich die von LINDE erdachten Hauptbestandteile, insbesondere den Temperaturaustauscher enthält, liefert etwa 1 Liter flüssige Luft pro Pferdestunde.

b) Eigenschaften der flüssigen Luft und Experimente mit ihr.

28. Da die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ist, so ist es die flüssige Luft ebenfalls. Reiner Stickstoff hat nun den normalen Siedepunkt — 195,7°, reiner Sauerstoff — 182,04°. Infolgedessen verdampft aus dem flüssigen Gemenge der Stickstoff rascher und die flüssige Luft wird beim Stehen immer sauerstoffreicher. Ihre Temperatur nimmt zu gleicher Zeit allmählich zu innerhalb der Grenzen von — 194° (da weniger als 20 $^0/_0$ Sauerstoff nicht in ihr sein können) bis — 184°. Der aus der Luft aufsteigende Dampf ist naturgemäß immer reicher an Stickstoff als die Flüssigkeit.

BALY[3] hat alle Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff auf ihre Siedepunkte untersucht und hat direkt durch Analyse die Zusammensetzung sowohl des Dampfes als der Flüssigkeit bestimmt. Dadurch ist das Problem vollständig gelöst, so daß man für jede Zusammensetzung der flüssigen Luft den Siedepunkt, für jeden Siedepunkt die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes kennt. Es ergab sich:

Siede-temperatur	Prozentgehalt an Sauerstoff im Dampf	Prozentgehalt an Sauerstoff in der Flüssigkeit	Siede-temperatur	Prozentgehalt an Sauerstoff im Dampf	Prozentgehalt an Sauerstoff in der Flüssigkeit
−195,46	0,00	0,00	−188	44,25	72,27
(Siedep. von N)			−187	52,19	77,80
−195,0	2,18	8,10	−186	60,53	82,95
−194,0	6,80	21,60	−185	69,58	87,60
−193,0	12,00	33,35	−184	79,45	91,98
−192,0	17,66	43,38	−183	89,80	96,15
−191,0	23,60	52,17	−182,5	95,10	98,16
−190,0	29,95	59,55	−182,04	100	100
−189,0	36,86	66,20	(Siedep. von O)		

Da das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstoffes 0,791, das des flüssigen Sauerstoffes 1,131 ist, so kann man durch Messung des spezifischen Gewichts der flüssigen Luft ihre Zusammensetzung und damit auch ihre Temperatur bestimmen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Flüssigkeit läßt sich nun durch Schwimmer von bekannter Dichte ausführen. BEHN und KIEBITZ[4]

---

1 E. SOLVAY, C. R. **121.** 1141. 1895 siehe L. CAILLETET, ibid. p. 1143. H. KAMMERLINGH ONNES Comm. Lab. Leyden Nr. 23 1896. 23 ff. — 2 G. CLAUDE, C. R. **133.** 500. 1900; **134.** 1568. 1902; siehe D'ARSONVAL, ibid. p. 1570. L. CAILLETET (ibid. p. 1571) erwähnt, daß er die Ausdehnung und Abkühlung der Luft durch eine Turbine erreichen will. Eine Beschreibung seiner Versuche und Resultate gibt G. CLAUDE in Bull. de la soc. franç. de physique 1906. p. 26. — 3 E. C. C. BALY, Phil. Mag. (5) **49.** 517. 1899. S. auch die Betrachtungen von D. A. GOLDHAMMER, BOLTZMANNs Festschrift p. 410. 1904. — 4 U. BEHN und F. KIEBITZ, DRUDEs Ann. **12.** 421. 1903.

Digitized by Google

haben solche Sätze von Schwimmern aus Quarzglas oder dem Jenaer Duraxglas angefertigt und gezeigt, wie man sie bequem und mit ziemlicher Genauigkeit anwenden kann.

29. Flüssige Luft enthält außer Sauerstoff und Stickstoff auch die in der Luft enthaltenen Edelgase, insbesondere das Argon. Da der Siedepunkt des Argons zwischen dem des Sauerstoffes und Stickstoffes liegt, so entweicht aus flüssiger Luft prozentisch mehr Argon, als in der Luft enthalten ist. In der Tat fand Lord RAYLEIGH[1], daß in dem Dampfe von flüssiger Luft der Prozentgehalt des Argons in folgender Weise wächst:

Prozentgehalt an Sauerstoff	Prozentgehalt an Argon	Argon in Prozenten von (N + Arg)
30	1,3	1,9
43	2,0	3,5
64	2,0	5,6
75	2,1	8,4
90	2,0	20,0

Die anderen Edelgase, Xenon, Krypton die ziemlich hohe normale Siedepunkte haben (Xenon -110^0, Krypton -151^0) bleiben in der flüssigen Luft in prozentisch größeren Mengen zurück und lassen sich daher aus den Verdampfungsresten größerer Mengen von flüssiger Luft gewinnen.

30. Die möglichst vollständige Gewinnung möglichst reinen, industriell wertvollen Sauerstoffes durch Abscheidung des Stickstoffes aus flüssiger Luft bildet eine der hauptsächlichsten industriellen Benutzungen der flüssigen Luft.[2]

31. Die flüssige Luft wird in den DEWARschen Flaschen aufgehoben, doppelwandigen offenen Glasgefäßen, bei denen der Zwischenraum zwischen den Wandungen luftverdünnt ist, und bei denen die Glaswand versilbert ist, um Wärmezufuhr nach innen durch Leitung und Strahlung möglichst zu vermindern. Die Flaschen müssen natürlich offen oder höchstens durch Wattepfropfen oder dergl. geschlossen sein. Das letztere ist vorteilhaft, um die Eisbildung aus dem Wasserdampfe der Atmosphäre zu vermeiden.

32. Mit flüssiger Luft, die sich bequem aus den Flaschen in Gefäße gießen läßt, lassen sich eine Menge frappanter Experimente ausführen.[3] Alle Flüssigkeiten, außer reinem Pentan und Petroleumäther, erstarren in flüssiger Luft mehr oder minder rasch.

Leitet man gasförmige Kohlensäure in flüssige Luft, so fällt sie sofort als Schnee herab.

Röhren mit Kohlensäure unter Atmosphärendruck gefüllt und mit Elektroden versehen, geben beim Eintauchen in flüssige Luft und Verbindung mit dem Induktorium sehr rasch erst positives Licht, dann Kathodenstrahlen.

Alkohol wird beim Eingießen in flüssige Luft sofort hart und kristallinisch, ohne sich zu lösen.

Ozon wird leicht kondensiert.

Acetylen erstarrt sofort kristallinisch, kann herausgeworfen und wie eine Kerze angesteckt werden.

Chemische Reaktionen hören auf, z. B. wirkt Kalium auf gekühlte Salzsäure nicht ein.

---

[1] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (6) **5**. 677. 1903. — [2] Über die Herstellung von fast reinem gasförmigen Sauerstoff aus der verflüssigten Luft nach dem Rektifikationsverfahren siehe C. LINDE, Ztschr. f. ges. Kälteindustrie **10**. 29. 1903. G. CLAUDE, Bull. Soc. franç. de phys. 1906. p. 26. — [3] Siehe J. DEWAR, Beibl. **19**. 555. 1895. A. LADENBURG, Chem. Ber. **41**. 1968. 1898. D'ARSONVAL, Ann. Chim. Phys. (7) **26**. 433. 1902.

Digitized by Google

Gießt man flüssige Luft langsam auf Wasser, so zeigt sich das LEIDENFROSTsche Phänomen. Die hellblauen Luftblasen sinken unter, werden aber durch die Gasentwickelung wieder nach oben getrieben.

Gießt man größere Quantitäten flüssiger Luft einerseits auf Wasser, andererseits auf Alkohol, so bilden sich auf dem ersten sehr dichte Dampfwolken aus Luft, auf der zweiten viel weniger dichte, wegen der größeren Wärmekapazität des Wassers.

Widerstandsspiralen in flüssige Luft getaucht und an der WHEATSTONEschen Brücke abgeglichen, zeigen eine Abnahme des Widerstandes auf $^1/_8$ bis $^1/_4$ ihres Wertes.

Kautschuk wird in flüssiger Luft ein harter Körper, der mit dem Hammer zerschlagen werden kann.

Gefäße, die mit Quecksilberluftpumpen evakuiert waren, geben, wenn man einen Schwamm mit flüssiger Luft auf eine Stelle legt, einen Hg-Spiegel.

Die Phosphoreszenz des Glases unter Kathodenstrahlen nimmt bei Abkühlung in flüssiger Luft sehr zu, bis die Entladung wegen des großen Widerstandes aufhört.

Die Farbe der für gewöhnlich gefärbten Körper nähert sich bei -190^0 dem Weiß.

Seifenblasen, in den Dampf flüssiger Luft gehalten, erstarren und behalten ihr Farbenspiel.

Organische Körper erstarren entweder zu glasartigen oder kristallinischen Körpern.

Die Bruchfestigkeit der Körper nimmt bei niederen Temperaturen stark zu.

Durch wiederholtes Abkühlen in flüssiger Luft und wieder Erwärmen gelangen Magnete in einen stabilen Zustand, bei dem sie bei -191^0 einen um $30-50^0$ erhöhten Magnetismus gegenüber der gewöhnlichen Temperatur zeigen.

Radiotellur verliert seine Radioaktivität durch Abkühlung in flüssiger Luft nicht.[1] Fluoreszierende Körper auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, verlieren ihr Ausstrahlungsvermögen, lassen sich aber bei dieser Temperatur durch Licht noch anregen.

Eisnadeln und andere Körper werden in flüssiger Luft durch Reibung elektrisch[2] oder zeigen auch Pyroelektrizität.[3]

V. Die Verflüssigung des Wasserstoffes und die Versuche, Helium zu verflüssigen.

a) Ältere Versuche.

33. Nachdem die Luft nicht bloß vorübergehend, sondern in statischem Zustand als Flüssigkeit erhalten war, wurde bald versucht, auch den Wasserstoff zu verflüssigen, was aber, wie man bald einsah, viel schwieriger war.

Die Überführung des Wasserstoffes in eine Flüssigkeit und zwar in statischem Zustand beschäftigte WROBLEWSKI vielfach. In dynamischem Zustand — durch plötzliche Ausdehnung — erhielt er schon 1885 Wasserstoff als Nebel, wie auch vorher CAILLETET und vielleicht PICTET, aber in statischem Zustand war er nicht zu erhalten. Da auch die Zustandsgleichungen zunächst keinen sicheren Anhaltspunkt gaben, wie tief die kritische Temperatur des Wasserstoffes liege, so studierte

---

[1] L. BLEEKRODE, DRUDEs Ann. **12**. 218. 896. 1903. — [2] H. EBERT u. B. A. HOFMANN, ibid. **2**. 709. 1900. — [3] L. BLEEKRODE, l. c.

Digitized by Google

WROBLEWSKI[1] die Abweichungen des Wasserstoffes vom MARIOTTEschen Gesetz bei sehr tiefen Temperaturen. Aus diesen Versuchen schloß er, daß die kritische Temperatur etwa — 240,4°, der kritische Druck etwa 13,3 Atm. sein würde. Er hatte Versuche vor, um diese tiefe Temperatur durch Wasserstoff selbst zu erhalten. Vermutlich wollte er das eigentliche Kondensationsgefäß in ein anderes stellen, in welchem der Wasserstoff durch adiabatische Ausdehnung abgekühlt wurde. Diese Versuche kamen durch seinen Tod nicht mehr zur Ausführung.

Es ist höchst auffallend, wie nahe diese von WROBLEWSKI berechneten Werte mit den jetzt experimentell gefundenen — kritische Temperatur — 240,8°, kritischer Druck zwischen 13,4 und 15 Atm. — übereinstimmen.

34. Wenn diese so berechnete kritische Temperatur wirklich zutreffend war, so erschien es nicht möglich, nach der Kaskadenmethode solch tiefe Temperaturen zu erlangen, daß man den Wasserstoff direkt in ihnen kondensieren konnte. Denn fester Stickstoff im Vakuum, unter 4 mm Druck verdampfend, gibt nur eine Temperatur von — 225°. Aber da der Stickstoff im festen Zustand ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann man ihn nur in flüssiger Form als Bad benutzen, d. h. bis zur Temperatur — 213°, die er unter 60 mm Druck erreicht. Nahezu dieselbe Temperatur (— 211°) erreicht man, wenn man Sauerstoff im Vakuum sieden läßt (bei 4 mm Druck). In der Tat, als OLSZEWSKI[2], Wasserstoff, auf 150 Atm. komprimiert, in dieses Bad brachte, blieb es noch gasförmig, ein Beweis, daß die kritische Temperatur unter — 211° ist. Es blieb also nur übrig, durch Expansion die Temperatur weiter zu erniedrigen. In Wirklichkeit bemerkte OLSZEWSKI, als er den Druck von 150 Atm. langsam erniedigte bis auf 20 Atm., ein Aufbrausen in der Wasserstoffmasse. Er schloß daraus, daß 20 Atm. der kritische Druck des Wasserstoffes sei. Um das zu erhärten, machte er dasselbe Experiment mit Sauerstoff. Als er diesen in flüssigen Äthylen (Temperatur — 102,5°) unter hohem Drucke hielt und den Druck langsam erniedrigte, fand er, daß bei 51 Atm. Sieden stattfand, während der kritische Druck des Sauerstoffes zu 50,8 Atm. bestimmt war. Eine ebenso gute Bestätigung erhielt er mit Äthylen.

Nachdem er so den kritischen Druck des Wasserstoffes zu 20 Atm. bestimmt zu haben glaubte, versuchte OLSZEWSKI[3] auch die kritische Temperatur zu bestimmen, indem er durch den Widerstand eines Platindrahtes die Temperaturerniedrigung bei der Expansion messend verfolgte. Es ergab sich so die kritische Temperatur — 234,5°. Die normale Siedetemperatur wurde auf dieselbe Weise zu — 243,5° bestimmt.

Indes sind beide Zahlen unrichtig, wenn auch die Methode richtig zu sein scheint. Die Temperatur war durch eine unzulässige Extrapolation der Angaben eines Widerstandsthermometers gewonnen. Durch nachträgliche Eichung dieses Thermometers, (nachdem der normale Siedepunkt des Wasserstoffes von TRAVERS und JACQUEROD bestimmt war) ergab sich[4] die kritische Temperatur noch niedriger, nämlich zu — 240,8°, während die normale Siedetemperatur — 252,5° ist. Der kritische Druck ergab sich zwischen 13,4 und 15 Atm., wobei angegeben wird, daß die frühere Messung hauptsächlich durch einen Fehler des Manometers falsch ausgefallen ist.

Da nun die kritische Temperatur des Wasserstoffes so niedrig ist, kaum 33° absolut beträgt, während man mit ~~festem~~ Stickstoff im Vakuum höchstens auf — 212°, d. i. 61° absolut, gelangen kann, so war es ausgeschlossen, mittels der Kaskadenmethode Wasserstoff statisch in flüssigem Zustand zu erhalten.

---

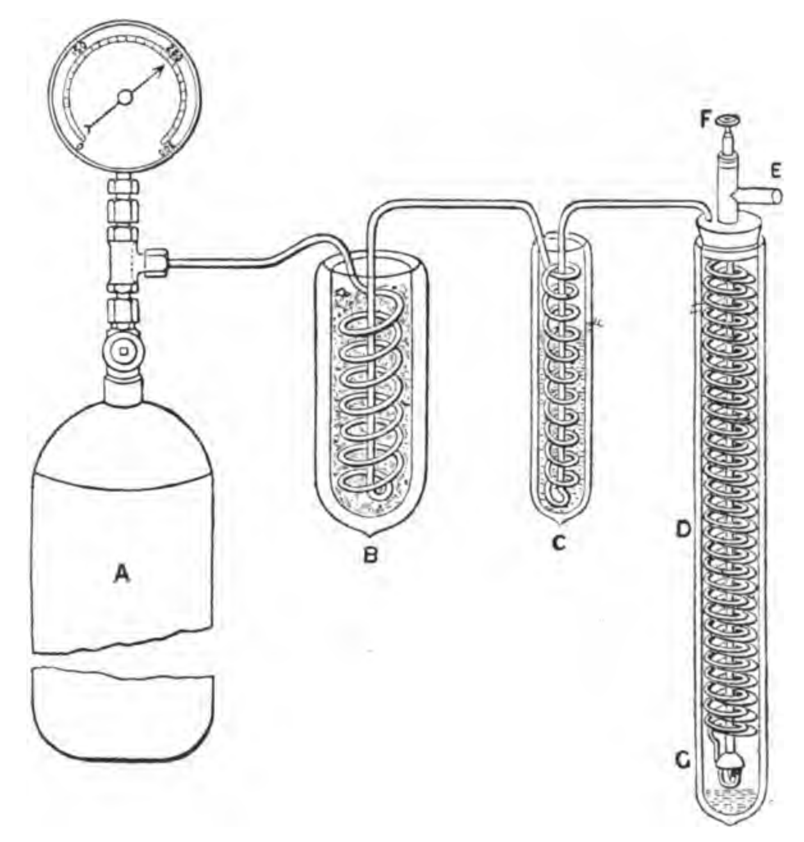
[1] S. WROBLEWSKI, Wien. Ber. **97**. 1321. 1885. — [2] K. OLSZEWSKI, Phil. Mag. (5) **39**. 199. 1895. — [3] K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. **56**. 133. 1895. — [4] K. OLSZEWSKI, DRUDES Ann. **17**. 986. 1905.

Digitized by Google

b) Die Verflüssigung des Wasserstoffes durch den JOULE–KELVINschen Effekt.

35. Wohl aber bot sich die LINDEsche Methode sofort als auch dafür geeignet dar, da bei ihr ja ohne vorhergehende scharfe Abkühlung bloß durch innere Arbeit die Gase sich verflüssigen.

Indes ohne weiteres läßt sich die LINDEsche Methode nicht auf Wasserstoff anwenden. Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zeigt ja bekanntlich die entgegengesetzten Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz, wie die anderen Gase, es ist ein Gas „plus que parfait". Der JOULE-KELVINsche Versuch, auf dem das LINDEsche Verfahren beruht, mit Wasserstoff von normaler Temperatur ausgeführt, gibt nicht Abkühlung, sondern Erwärmung.



Figur 173.

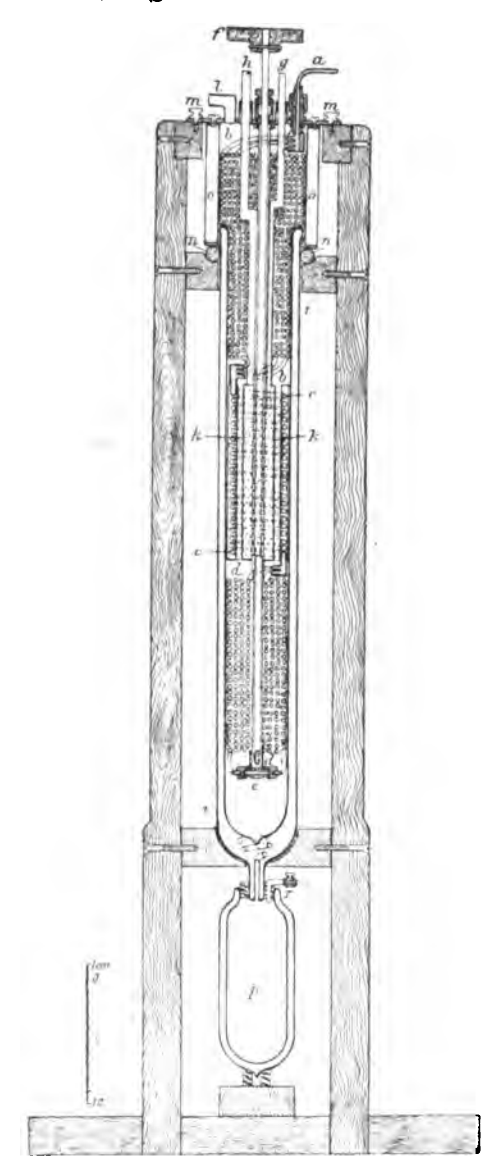
Die Abweichungen des Wasserstoffes vom MARIOTTEschen Gesetz werden aber bei tiefen Temperaturen gleichartig mit denen der Luft, es existiert eine bestimmte (tiefe) Inversionstemperatur für den JOULE-KELVINschen Effekt. Daraus folgt, daß man das LINDEsche Verfahren auf den Wasserstoff dann wird anwenden können, wenn man den Wasserstoff vorher auf eine Temperatur unterhalb der Inversionstemperatur abgekühlt hat. Die Inversionstemperatur des Kelvineffekts bei Wasserstoff wurde nach einer Formel von ROSE-INNES[1] zu $-79{,}8^0$ berechnet und von OLSZEWSKI[2] zu $-80{,}5^0$ experimentell bestimmt.

---

[1] J. ROSE INNES, Phil. Mag. (5) **45.** 228. 1898. — [2] K. OLSZEWSKI, DRUDES Ann. **7.** 818. 1902.

Digitized by Google

36. Der erste, dem es nun tatsächlich gelang, durch Anwendung des LINDEschen Prinzips Wasserstoff statisch zu verflüssigen, war DEWAR[1] (10. Mai 1898). Er gab an, daß der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes bei Atmosphärendruck — 238,4° (gemessen mit einem Platinwiderstandsthermometer) sei (diese Angabe ist, wie oben zu korrigieren, auf — 252,5), die Dichte des flüssigen Wasserstoffes beim Siedepunkt wurde annähernd zu 0,07 bestimmt, ist also bloß $^1/_6$ der bisher leichtesten Flüssigkeit, des Grubengases (0,41). Wasserstoff ist klar und farblos, besitzt kein Absorptionsspektrum, hat nichts Metallähnliches. Man kann ihn in Vakuumgefäßen sammeln und aufbewahren.



Figur 174.

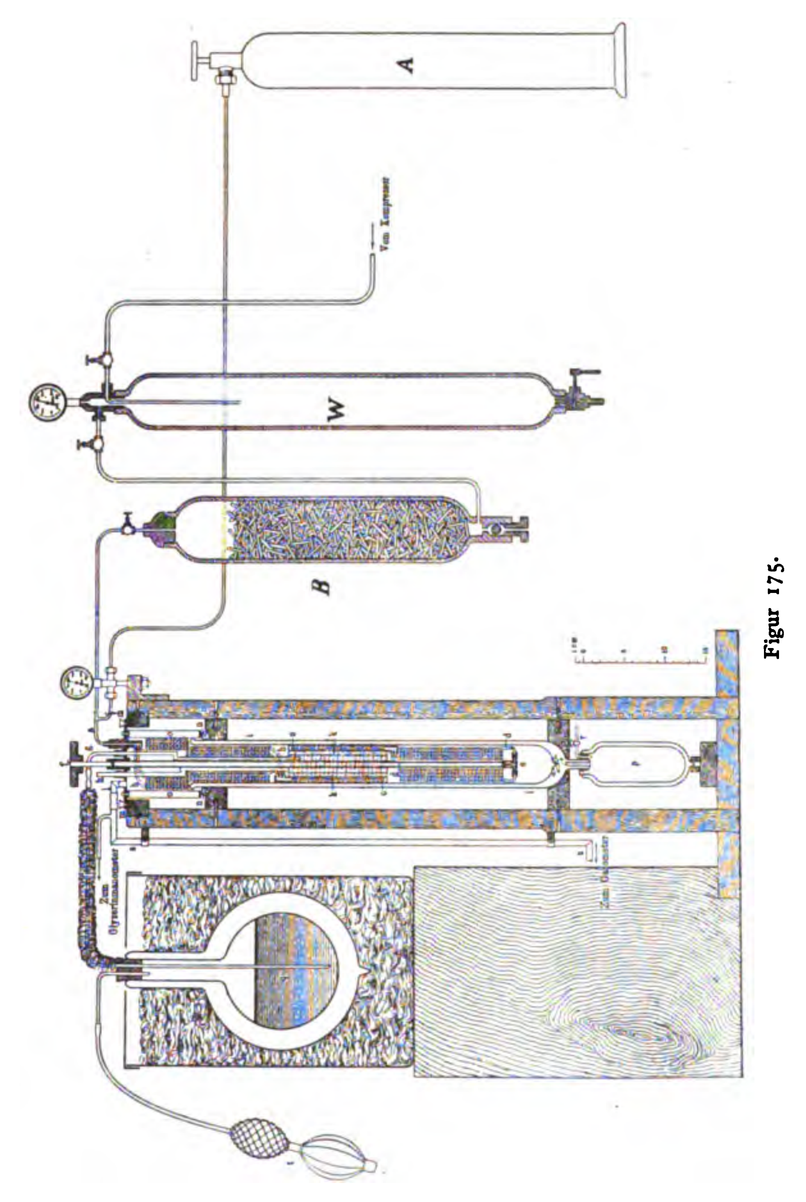
Der Apparat, durch welchen DEWAR den Wasserstoff verflüssigte, ist durch Figur 173 dargestellt. Das Gefäß *A* enthält gasförmigen Wasserstoff auf 180 Atm. verdichtet. Das Gas geht durch zwei Spiralröhren, die in DEWARschen Flaschen *B* und *C* stehen. *B* enthält flüssige Kohlensäure, *C* flüssige Luft, die beide unter Druckverminderung sieden. Von da geht der Wasserstoff durch den dem LINDEschen Apparat nachgebildeten Apparat, der in der DEWARschen Flasche *D* sich befindet. Gerade über die Einrichtung dieses Apparats ist von DEWAR nichts Ausführliches publiziert. Bei *G* befindet sich die enge Öffnung und bei *F* die Handhabe des Ventils. Der auf 180 Atm. komprimierte und auf — 205° abgekühlte Wasserstoff, strömt kontinuierlich durch die Öffnung (10 bis 15 Kubikfuß angeblich pro Minute) in das Vakuumgefäß, das doppelt versilbert und in einem anderen Gefäß steht, das auf — 200° abgekühlt ist. Es begann flüssiger Wasserstoff aus dem Vakuumgefäß in ein anderes zu tropfen, das doppelt isoliert war. In ungefähr 5 Minuten wurden 20 ccm flüssigen Wasserstoffes erhalten. Dann setzte der Versuch aus, weil die in dem unreinen Wasserstoff enthaltene geringe Luftmenge ausfror und die Röhre verstopfte.

37. Nachdem so von DEWAR der Wasserstoff wirklich kondensiert war, hat zuerst TRAVERS[2] 1891 einen kompendiösen Apparat gebaut und beschrieben, durch welchen diese Verflüssigung bequem ausgeführt werden kann. Der Apparat

[1] J. DEWAR, Journ. Chem. Soc. **73.** 529. 1898; C. R. **126.** 1408. 1898. — [2] M. W. TRAVERS, Phil. Mag. (6) **1.** 411. 1901. Ausführlich in TRAVERS' „Experimenteller Untersuchung von Gasen". Deutsche Ausgabe, p. 204 ff.

Digitized by Google

wurde mehrfach modifiziert. Auch OLSZEWSKI[1] hat im Jahre 1902 einen Wasserstoffverflüssigungsapparat beschrieben, den er bald darauf[2] noch verbesserte und kompendiöser machte. Es soll hier nur dieser letzte Apparat von OLSZEWSKI



Figur 175.

beschrieben werden. Der Verflüssigungsapparat ist in Figur 174 dargestellt. In einem Holzgestell befindet sich eine lange DEWARsche Röhre *ii*, in welcher drei Apparate angebracht sind. Der unterste Teil *dd* ist ein HAMPSONscher Verflüssiger mit drei Röhren, die in das Ventil *e* münden. Der mittlere Teil ist ein sogenannter Kühler, in welchem Röhren liegen, die direkt von flüssiger Luft umspült werden. Der obere Teil enthält wieder einen HAMPSONschen Verflüssiger,

[1] K. OLSZEWSKI, DRUDES Ann. **10.** 773. 1903. — [2] K. OLSZEWSKI, ibid. **12.** 196. 1903; s. M. W. TRAVERS, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Deutsche Ausgabe, p. 217 ff.

Digitized by Google

hier Regenerator genannt, der aber nur mit seinem unteren schmalen Teile in der Röhre sich befindet, sein oberer breiterer Teil befindet sich zwischen dem Metallrohre *O O* (durch Flanell gedichtet), das oben an der Messingplatte *m m* und unten auf dem Kautschukringe *n n* aufsitzt. Auch der Verflüssiger *d d* ist mit Flanell umwickelt und paßt eng in die Röhre hinein. Durch die Röhre *g* wird flüssige Luft in den Kühler gegossen, die verdampfte Luft entweicht durch *h*. Der komprimierte Wasserstoff gelangt durch *a* in den Regenerator, geht durch die in flüssiger Luft liegenden Spiralen des Kühlers und gelangt in den Verflüssiger *d d*. Nach Öffnen des Ventils *e* (durch das Rad *f*) verflüssigt sich ein Teil des Wasserstoffes, und kommt in den unteren, nicht versilberten Teil der Röhre *i i*, aus dem er durch den Hahn *r* in das Vakuumgefäß *p* abgelassen werden kann. Das expandierte Gas bestreicht auf dem Rückwege die Windungen des Verflüssigers *d d*, geht dann mittels Röhrchen *k k* durch den Kühler hindurch und bestreicht ebenfalls noch abkühlend die Windungen des Regenerators *b b* und endlich geht es durch das Rohr *l* zum Gasometer und Kompressor zurück.

Um die Abkühlung des Apparats vor der Verflüssigung des Wasserstoffes schon möglichst groß zu machen, wird zuerst komprimierte Luft in dem Apparat verflüssigt und die Luft dann, wenn der Apparat möglichst tiefe Temperatur hat, soweit sie flüssig ist, abgelassen, soweit sie gasförmig ist durch Wasserstoff aus den Röhren ausgespült. Figur 175 zeigt die vollständige Zusammenstellung des Apparats zur Wasserstoffverflüssigung.[1] Aus der Syphonartigen Dewarschen Flasche gelangt durch Druck auf den Kautschukballon flüssige Luft mittels der Röhre *g* in den Kühler und die gasförmige Luft entweicht durch *h*. Zum Inbetriebsetzen des Apparats wird die Stahlflasche *A*, welche trockene Luft von 100 Atm. enthält, mit *a* in Verbindung gesetzt, während der Hahn des zum Wasserstoff gehörigen Hochdruckreinigers *B* geschlossen ist. Die Luft verflüssigt sich in dem Apparat nach Öffnen des Ventils, und die zurückströmende Luft kühlt den Verflüssiger *d d* auf etwa -190^0 ab. Man läßt die flüssig gewordene Luft nach *p* treten, nimmt *p* ab, gießt die Luft aus und setzt es wieder an. Unterdes ist durch den nicht gezeichneten Kompressor sowohl der Wasserabscheider *W*, wie der Hochdruckreiniger *B*, die ganz wie bei dem Hampsonschen Luftverflüssigungsapparat eingerichtet sind, von dem Wasserstoffgasometer aus mit Wasserstoff von 150—200 Atm. Druck gefüllt. Man spült nun mit dem Wasserstoff zuerst einige Minuten die Röhren aus, um die Luft möglichst vollständig zu entfernen, verschließt das Ventil *e* und setzt den Kompressor in Gang. Wenn der Druck auf 200 Atm. gestiegen ist, öffnet man das Ventil wieder und bemerkt in wenigen Sekunden die übrige Luft als festen Schnee sich im Gefäß *i i* sammeln. Nach einer Minute fließt schon flüssiger Wasserstoff in das Gefäß *i i*, den man nach Bedarf in den Rezipienten *p* abläßt. Durch ein Filter aus Flanell, das die Öffnung von *p* absperrt, verhindert man, die feste Luft, mit nach *p* zu kommen. In 8—10 Minuten hat man 200 ccm flüssigen Wasserstoff, wozu man $1^1/_2$ kg flüssige Luft verbraucht. Die nächsten Portionen brauchen weniger flüssige Luft.

Auch zu einem Vorlesungsversuch kann man den Apparat benutzen, indem man bei *a* eine Stahlflasche von 13 Liter Inhalt mit Wasserstoff von 160 Atm. Druck ansetzt.

Durch diese Apparate ist es heute unschwer möglich, sich flüssigen Wasserstoff in nicht unbeträchtlichen Mengen zu verschaffen. Aus einer versilberten Dewarschen Flasche verdampft der Wasserstoff ziemlich langsam, 200 ccm etwa erst vollständig nach 5 Stunden.

[1] Entnommen aus M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung der Gase. Deutsch von Estreicher. Braunschweig, Vieweg, 1905.


Digitized by Google

c) Eigenschaften des flüssigen Wasserstoffes.

38. Die genaue Siedetemperatur des Wasserstoffes wurde von DEWAR[1] mit Wasserstoffthermometern und Heliumthermometern gemessen. Die thermometrische Substanz war natürlich unter geringerem als dem Atmosphärendruck. Durch besondere Versuche wurde an einem Kohlensäurethermometer bei der Kohlensäure die Zulässigkeit dieser Bestimmungsweise gezeigt. Es ergab sich der Siedepunkt des

	Sauerstoffes	Wasserstoffes
mit Wasserstoffthermometer I	— 182,2°	— 253,0°
„ „ II	— 182,67°	— 253,37° u. — 252,8°
„ Heliumthermometer		— 252,68° u. — 252,84°
Mittel	— 182,5°	— 252,9°

TRAVERS und JACQUEROD[2] haben dann den Siedepunkt des Wasserstoffes möglichst genau bestimmt. Nach der Wasserstoffskala ergab er sich zu 20,22° absolut, nach der Heliumskala zu 20,41° absolut, was — 252,6° entspricht.

Nachdem DEWAR[3] 200—300 cbm flüssigen Wasserstoffes sich verschafft hatte, brachte er ihn unter vermindertem Drucke zum Sieden, wobei er bei 55 mm Druck erstarrte zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. Die Schmelztemperatur ergab sich aus dem Dampfdrucke zu ungefähr 16—17° absolut.

TRAVERS und JACQUEROD fanden als Erstarrungspunkt nach der Heliumskala 14,1°, der Temperatur — 258,9° entsprechend. Da die kritische Temperatur von OLSZEWSKI[4] zu — 240,8° bestimmt wurde, so erstreckt sich das ganze Temperaturgebiet, in welchem Wasserstoff flüssig sein kann, nur auf etwa 18 Grade.

Flüssiger Wasserstoff hat beim Siedepunkte die Dichte 0,07°, dagegen beim Erstarren[5] 0,086. Beim Schmelzpunkte beträgt der Dampfdruck etwa 55 mm Hg (Nach TRAVERS und JACQUEROD 50 mm). Wasserstoff, der im Vakuum siedet, wird nicht erst zähflüssig, sondern geht aus dem leichtflüssigen Zustand direkt in den festen über.[6] Im festen Zustand verdampft er ziemlich rasch. Obwohl Kristalle nicht beobachtet werden konnten, scheint er doch kristallinisch, nicht glasig zu sein.

Beim Vergleich[7] von	H	N	O
ergaben sich die Atomvolumina am Schmelzpunkte zu	11,7	13,1	12,6
die Ausdehnungskoeffizienten zu	0,024	0,0056	0,0046.

Die Verdampfungswärme r des flüssigen H_2 ist etwa 200 Kalorien, die Schmelzwärme r' des festen H_2 etwa 16 Kalorien. Die spezifische Wärme flüssigen Wasserstoffes zwischen $T = 16$ und $T = 20{,}5$ ist ungefähr $c = 6$. Sie ist also die größte bekannte spezifische Wärme und gehorcht dem Gesetz von DULONG und PETIT. Der flüssige Stickstoff hat etwa $c = 0{,}43$, seine Molekularwärme ist also auch etwa 6. Die Oberflächenspannungen von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff stehen im Verhältnis 15,5 : 2 : 0,4. Der Brechungsexponent flüssigen Wasserstoffes ergab sich zu 1,12. 100 ccm flüssiger Luft lösen 20 ccm Wasserstoff bei derselben Temperatur.

Beim Siedepunkte des Wasserstoffes ist der elektrische Leitungswiderstand des Kupfers nur noch $\frac{1}{105}$ von der bei 0° C, bei Gold $\frac{1}{30}$, Platin $\frac{1}{35}$ bis $\frac{1}{17}$, Silber $\frac{1}{24}$, Eisen bloß $\frac{1}{8}$.

---

[1] J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 1901. 7. Febr. Beibl. **25.** 343. — [2] M. W. TRAVERS u. A. JACQUEROD, Phil. Trans. **200** A. 159. 1902. — [3] J. DEWAR, C. R. **129.** 451. 1899; Proc. Roy. Soc. **68.** 360. 1901. — [4] K. OLSZEWSKI, DRUDES Ann. **17.** 986. 1905. — [5] J. DEWAR, Chem. News **84.** 281. 1901. — [6] M. W. TRAVERS, Ztschr. f. phys. Chem. **49.** 224. 1904. — [7] J. DEWAR, Chem. News **84.** 49. 1901.

Digitized by Google

Die Luft wird in flüssigem Wasserstoffe fest und besitzt nur etwa ein Zehnmilliontel Atmosphäre Druck. Daraus folgt, daß eine lufthaltige Röhre, die in flüssigen Wasserstoff taucht, ein außerordentliches Vakuums enthält, in welchem die Kathodenstrahlen u. s. w. leicht zu erzielen sind. Unter Umständen zeigt eine solche Röhre die Spektra von Helium, Argon, Xenon und Krypton.

Photographische Wirkungen bestehen auch bei 20,5° absolut noch, doch sind sind sie nui ungefähr halb so stark, wie bei 79° absolut (flüssiger Luft). Einige kristallisierte Körper, in flüssigen Wasserstoff gebracht, werden auf einige Zeit selbstleuchtend. Es scheint das von hohen elektrischen Ladungen zu kommen, die die Kristalle in dem ausgezeichnet isolierenden Wasserstoffe annehmen und die sich dann ausgleichen. Radium behält sein Selbstleuchten bei 20° absolut. Phosphoreszierende Körper bei 20° absolut belichtet, zeigen bei 79° absolut (flüssige Luft) starke Phosphoreszenz.

In dem flüssigen Wasserstoff (ca. 20° absolut) verlieren Samen verschiedener Pflanzen nach sechs Stunden ihre Keimkraft nicht.[1]

d) Die Versuche, Helium zu verflüssigen.

39. Das einzige Gas, das bisher nicht verflüssigt werden konnte, ist das Helium. Schon 1895, kurz nach der Entdeckung des Heliums, hatte OLSZEWSKI[2] versucht, dasselbe, nachdem es auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht war, durch Entspannung im CAILLETETschen Apparat, zu verflüssigen, was aber nicht gelang, so daß er schon damals aussprach, daß Helium schwerer kondensierbar ist, als Wasserstoff. Das hat sich vollständig bestätigt. Zwar hatte DEWAR[3] 1898 geglaubt, Helium in Wasserstoff verflüssigt zu haben, indes waren es nur beigemengte Stoffe, insbesondere Neon, welche den Anschein der Verflüssigung erweckte. Später fand auch DEWAR[4], daß Helium sich bei Entspannung in erstarremdem Wasserstoffe nicht kondensiert. Auch als er in ein Vakuumrohr, das einen Ansatz mit Holzkohle enthielt, Helium brachte und die Holzkohle, welche Helium stark absorbiert, auf 14° absolut abkühlte, zeigte sich keine Spur von Verflüssigung.[5] Er schloß daraus, daß der Siedepunkt des Heliums unter 6° absolut sei. Ebensowenig konnten TRAVERS und JACQUEROD[6] das Helium verflüssigen, als sie es unter 10 Atmosphären Druck auf eine Temperatur von 13° absolut (— 260°) durch festen Wasserstoff, der unter 5 mm Druck siedete, brachten.

40. OLSZEWSKI[7] endlich hat diese Versuche in größerem Maßstab mit demselben negativen Erfolg ausgeführt. Er brachte Helium, das zweimal durch Ausfrieren in flüssigem Wasserstoffe gereinigt war, unter dem Drucke von 180 Atm. in den CAILLETETschen Apparat und setzte es den Temperaturen siedenden oder erstarrenden Wasserstoffes aus (— 252,5° oder — 259°). Bei plötzlicher oder langsamer Entspannung zeigte sich keine Spur einer Nebelbildung oder der Abscheidung eines flüssigen oder festen Körpers.

Aus dem angegebenen Anfangs- und Enddrucke, der Anfangstemperatur und dem für Helium bekannten Werte von $k = 1{,}67$ kann man die Temperaturen berechnen, auf welche sich das Gas durch die Entspannung abkühlte. Bei einem Anfangsdrucke von 180 Atm. und einer Anfangstemperatur von 40° absolut erhält das Gas durch

Entspannung auf	40	20	13	5	1 Atm.
die Temperaturen	7,6	5,8	4,4	3,3	1,7° (absolut).

---

1 Sir W. THYSELTON-DYER, Proc. Roy. Soc. 65. 361. 1899. — 2 K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. 59. 184. 1896. — 3 J. DEWAR, Ann. Chim. Phys. 14. 145. 1898; 23. 423. 1901. — 4 J. DEWAR, Chem. News 84. 49. 1901. — 5 J. DEWAR, C. R. 139. 421. 1904. — 6 M. W. TRAVERS und A. JACQUEROD, Ztschr. f. phys. Chem. 45. 459. 1903. — 7 K. OLSZEWSKI, DRUDEs Ann. 17. 994. 1905.

Digitized by Google

Es geht daraus hervor, daß die normale Siedetemperatur des Heliums unter — 271,8° liegt, also um weniger als 1,7° vom absoluten Nullpunkte entfernt ist.

Würde man Helium kondensieren können, so würde man durch Verdampfen desselben unter niedrigem Drucke sich also dem absoluten Nullpunkte bis auf vielleicht 1° oder noch weiter nähern können. Es ist aber fraglich, ob Helium wirklich kondensiert werden kann, oder ob es nicht in der Tat das einzige inkoerzible Gas ist. Das einzige Mittel, das uns zu Gebote steht, Helium zu kondensieren, besteht in der Anwendung des LINDEschen Prinzips und dieses ist nur anwendbar dann, wenn die Inversionstemperatur des JOULE-KELVIN-Effekts beim Helium höher liegt als bei etwa 14° absolut (— 259°). Soweit könnte man nämlich das Gas vorher durch festen Wasserstoff abkühlen. Wenn das aber nicht der Fall wäre, wenn die Inversionstemperatur tiefer läge, so würde auch das LINDEsche Prinzip natürlich keinen Erfolg haben. Es wird also Aufgabe der Forschung sein, zunächst die Inversionstemperatur des Heliums festzustellen und dann eventuell einen Heliumverflüssiger nach LINDEschem Prinzip zu konstruieren, bei dem das Helium vorher durch erstarrenden Wasserstoff möglichst tief abgekühlt ist. Hat schon die Verflüssigung des Wasserstoffes so erhebliche Schwierigkeiten gemacht, so sind diese für die etwaige Verflüssigung des Heliums vervielfacht.

Gesättigte Dämpfe.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

I. Normales Sieden.

a) Allgemeines.

1. Wenn einer Flüssigkeit Wärme zugeführt wird, so gehen die an der Oberfläche befindlichen Moleküle in gesättigten Dampf über. Der Dampf besitzt eine um so höhere Spannung, übt einen um so höheren Druck aus, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist. Die Spannung dieses Dampfes ist in erster Linie gänzlich unabhängig von einem etwa vorhandenen Gasdrucke, also insbesondere davon, ob die Luft mit ihrem normalen Drucke auf der verdampfenden Flüssigkeit lastet, oder ob die Flüssigkeit im Vakuum oder unter irgend einem künstlich hergestellten Drucke verdampft. Bringt man in das Innere einer Flüssigkeit eine Luftblase, so geht auch an dieser die Verdampfung vor sich, es entsteht eine Dampfblase, die immer größer wird und immer größere Spannung bekommt, bis sie den Druck der auf ihr liegenden Flüssigkeit überwindet und an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigt. Da in den Flüssigkeiten immer, wenn sie nicht durch besondere Bearbeitung luftfrei gemacht sind, im Innern Luftbläschen enthalten sind, an Staubteilchen haftend oder an den Wänden des Gefäßes, so findet an jedem solchen Luftbläschen eine Verdampfung statt. Wird nun die Temperatur der Flüssigkeit so hoch, daß der Druck des gesättigten Dampfes gleich dem Atmosphärendruck wird, so steigen von allen diesen Punkten im Innern aus die Dampfblasen in die Höhe, die Flüssigkeit siedet. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist also diejenige Temperatur, bei welcher der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit gleich dem Druck der Atmosphäre ist. Da der Atmosphärendruck innerhalb gewisser Grenzen

Digitized by Google

schwankt, so findet auch das Sieden bei etwas verschiedenen Temperaturen statt. Als **normale Siedetemperatur** einer Flüssigkeit bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher der Dampf der Flüssigkeit die Spannung 760 mm hat, bei der also unter diesem Barometerdruck Sieden stattfinden würde. Da die Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit nicht bloß den Atmosphärendruck, sondern auch noch den kleinen Druck zu überwinden haben, den die über ihnen liegende Flüssigkeitssäule ausübt, so ist die Temperatur der Flüssigkeit im Innern beim Sieden notwendig etwas, wenn auch nur minimal höher, als an der Oberfläche, bezw. als die Temperatur des Dampfes. Man bestimmt deshalb die Siedetemperatur einer Flüssigkeit korrekt so, daß man das Thermometer nicht in die Flüssigkeit, sondern in den Dampf in unmittelbarer Nähe der Flüssigkeit eintauchen läßt.

Die Anwesenheit von Luft oder anderen Gasen im Innern der Flüssigkeit ist zum Phänomen des regelmäßigen Siedens notwendig. In der Tat, wenn eine Flüssigkeit vollkommen luftfrei ist, entstehen im Innern derselben keine Dampfblasen, auch wenn die Temperatur weit über den Siedepunkt hinaus steigt. Man kann die Flüssigkeit in diesem Falle weit **überhitzen**, sogar um 20^0 und mehr. Notwendig ist dazu, daß die Flüssigkeit möglichst ruhig ist, weil sonst durch die Bewegung der Oberfläche Luft eindringen kann. Bringt man aber eine Luftblase direkt in die überhitzte Flüssigkeit hinein oder wirft man einen festen Körper — ein Stückchen Platindraht u. s. w. — hinein, so findet eine stürmische Entwickelung von Dampf statt, die bei starker Überhitzung sogar explosionsartig sein kann. Vollkommen sind übrigens die Bedingungen der Überhitzung nicht aufgeklärt.

2. Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit ist nur in seltenen Fällen direkt zu beobachten, da der Druck von 760 mm meistens nicht direkt vorhanden ist. Man kann die Beobachtungen auf 760 mm reduzieren, wenn man bei zwei Barometerständen die Siedetemperatur beobachtet und dann linear extrapoliert oder interpoliert. Nach CRAFTS[1] ist die Korrektion pro 1 mm Druck $= a\,T$, wo T die absolute Temperatur des Siedepunktes ist und a zwischen 0,00091 und 0,00184 bei verschiedenen Flüssigkeiten ist.

3. Für Wasser sind die den verschiedenen Barometerständen entsprechenden Siedepunkte in der folgenden Tabelle angegeben. Die Zahlen rühren zunächst von BROCH[2] her, der die Beobachtungen REGNAULTS verwertete, und sind dann von WIEBE[3] verbessert und auf die Wasserstoffskala bezogen. Die Barometerstände sind darin auf 0^0, Meeresniveau unter 45^0 geographischer Breite reduziert.

Barometerstand	Siedetemperatur BROCH-REGNAULT	Barometerstand	Siedetemperatur BROCH-REGNAULT
700	97,714	755	99,815
705	97,910	760	100,000
710	98,106	765	100,184
715	98,300	770	100,366
720	98,493	775	100,548
725	98,686	780	100,728
730	98,877	785	100,908
735	99,067	790	101,087
740	99,255	795	101,264
745	99,443	800	101,441
750	89,630		

[1] J. M. CRAFTS, Chem. Ber. **20**. 709. 1887; Beibl. **12**. 97; s. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **81**. 777. 1902. — [2] O. BROCH, Trav. et Mém. du Bureau intern. des Poids et Mesures **1**. A. 46. 1881. — [3] H. F. WIEBE, Ztschr. f. Instrumentenk. **13**. 329. 1893. WIEBE, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes. 2. Aufl. Braunschweig, Vieweg, 1903.

Digitized by Google

4. Die Einrichtungen zur genauen Ermittelung des Siedepunktes müssen natürlich bei tief-, mittel- und hochsiedenden Substanzen verschieden sein. Bei sehr hoch- und sehr tiefsiedenden Substanzen sind die Messungen schwierig und ungenau, die Temperaturmessungen erfordern dabei selbst schon komplizierte Anordnungen.

Eine Zusammenstellung der normalen Siedepunkte einer großen Reihe von Substanzen ist in LANDOLT und BÖRNSTEINS Tabellen (3. Auflage) enthalten. Daraus sind im folgenden die Tabellen für eine Anzahl wichtigerer Körper entnommen. Die Beobachter sind nicht angeführt. Wo mehrere verschiedene Angaben vorliegen, sind die Grenzen angegeben, innerhalb deren die Beobachtungen liegen, damit die Unsicherheit direkt zu erkennen ist. Nicht überall sind die Siedepunkte auf 760 reduziert.

b) Tabellen der Siedepunkte.

I. Verflüssigte Gase.

(Stoffe, welche bei 0^0 gasförmig sind.)

Sauerstoff	−182,8	Methan	−164,0
Stickstoff	−195,7	Cyan	− 20,7
Argon	−186,1	Arsenwasserstoff	− 54,8
Ozon	−106,0	Schwefelwasserstoff	− 63,5
Äthylen	−102,5	Selenwasserstoff	− 41,0
Chlor	− 33,6	Phosphorwasserstoff	− 85,0
Fluor	−187	Antimonwasserstoff	− 17,0
Stickoxydul	− 88,8	Methyläther	− 23,65
Stickoxyd	−153,6	Schweflige Säure	− 10,08
Kohlensäure	− 80	Luft	−191,4
Kohlenoxyd	−193	Ammoniak	− 38,5
Krypton	−151,7	Wasserstoff	−252,6
Xenon	−109,1		

II. Chemische Elemente.

Blei	ca. 1500	Phosphor	287,8
Brom	63	Quecksilber	357,25
Cadmium	778	Schwefel	444,7
Jod	184,4	Selen	688
Kalium	667	Wismut	1435
Magnesium	ca. 1100	Zink	918
Natrium	742	Zinn	ca. 1500

III. Anorganische Verbindungen.

Schwefelkohlenstoff	46,04—47,4	Untersalpetersäure	26,6
Wasser	100	Salpetersäureanhydrid	45—58
Schwefelsäure ($12\,H_2SO_4 + H_2O$)	338	Salpetersäure	86

IV. Alkohole, Äther, Ester.

	Alkohol	Äther	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat	Valerat	Isovalerat
Methyl	66	− 23,65	31,8	57,1	79,7	102,78	92,3	116,7	117,3
Äthyl	78,40	35	54,32	77,15	99,0	119,9	110,1	134,3	135,5
Propyl	97,4	85—86	80,9	101,55	122,2	142,7	133,9	155,9	—
Isopropyl	82,85	60—62	—	90—93	—	—	120,77	—	—
Butyl	116,88	104,5	104—105	124,4	136,8	164,8	—	—	—
Isobutyl	106,4	—	97,9	116,3	—	156,9	146,6	168,7	—
Amyl	137	—	160,2	148,4	—	178,6	168,8	—	—
Isoamyl	129,7	—	116	138,5	—	176	—	—	—

Digitized by Google

V. Chlor-, Brom- Jod-, Nitroverbindungen der Fettreihe.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrate
Methyl	− 23,7	13	42,3	66
Äthyl	12,5	38,4	72,3	87,2
Propyl	41,4	70,82	102,63	—
Isopropyl	37	59—63	89,96	—
Butyl	77,96	99,9	129,82	—
Isobutyl	68,5	92,3	120,63	—
Amyl	106,6	128,7	155,4	—
Isoamyl	100,0	120,4	148,2	—
Chloroform	61,2			
Chlorkohlenstoff	76,7			

VI. Fettsäuren.

Ameisensäure	100,6
Essigsäure	118,1
Propionsäure	140,7
Buttersäure	161,5—162,5
Valeriansäure	184—185
Isovaleriansäure	176,3

VII. Aromatische Körper.

Benzol	80,4
Toluol	110
Chlorbenzol	132
Brombenzol	155
Jodbenzol	189

c) Siedepunktsregelmäßigkeiten.

5. Durchgängige Regelmäßigkeiten, welche Beziehungen der normalen Siedepunkte zur chemischen Konstitution ergeben, sind nicht vorhanden. Sie sind auch kaum zu erwarten, da der Siedepunkt bei 760 mm kein innerlich ausgezeichneter Punkt für die verschiedenen Flüssigkeiten ist, sondern nur ein durch unsere zufälligen Luftdruckverhältnisse gegebener. Eher wären Regelmäßigkeiten für die kritische Temperatur (die absolute Siedetemperatur) zu erwarten, sie sind aber auch dort, soweit man bei der Ungenauigkeit der Bestimmungen der kritischen Temperatur Bestimmtes sagen kann, nicht durchgängig vorhanden. Das hauptsächlichste Ergebnis der Untersuchungen über diese Beziehungen ist in dem Koppschen Gesetz ausgesprochen, welches sagt, daß gleichen Unterschieden in dem Molekulargewicht bei homologen organischen Körpern auch gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen.[1] Durch Einführung von CH_2 in eine homologe Gruppe steigt der Siedepunkt bei den normalen Alkoholen, Säuren, Estern, normalen Nitrilen und Ketonen regelmäßig pro Glied um 19 — 21°. Bei den Aldehyden dagegen um 26—27°. Da die Siedepunkte nicht zuverlässig bestimmt waren, so untersuchte sie Kopp, um die Richtigkeit seines Gesetzes zu prüfen, experimentell genauer[2] und fand bestätigt, daß für jedes eintretende CH_2 in homologen Reihen der Siedepunkt sich um ca. 19° ändert. Indes während bei den Aldehyden der Eintritt von CH_2 den Siedepunkt nicht um 19°, sondern um 26—27° erhöht, findet man bei den aromatischen Aminbasen bloß eine Erhöhung von 10—11°, bei den sonstigen aromatischen Verbindungen und bei den Kohlenwasserstoffen zeigt sich gar keine Regelmäßigkeit beim Eintritt von CH_2. Einige Regelmäßigkeiten finden sich auch beim Eintritt von Cl, Br, J in eine Methylgruppe, die Substitution von OH statt H erhöht fast durchweg den Siedepunkt um ca. 100°.

Eine andere Regelmäßigkeit, die Kopp aufstellte, war die, daß isomere Verbindungen ähnlicher Konstitution (metamere Verbindungen) gleiche Siedepunkte haben, z. B. Äthylformiat und Methylacetat; ferner Amylacetat und Äthylvalerat.

---

[1] H. Kopp, Lieb. Ann. **41**. 86. 1842; **50**. 142. 1844. — [2] H. Kopp, ibid. **96**. 1. 1851.

Digitized by Google

Letzterer Satz wurde aber in zahlreichen Fällen als unzutreffend erkannt, während er in anderen Fällen tatsächlich angenähert richtig ist.

Der wichtige Satz von den konstanten Siedepunktsdifferenzen wurde durch weitere Untersuchungen als nur angenähert erwiesen. Auch die Versuche, bei anderen Drucken als Atmosphärendruck die volle Gültigkeit der KOPPschen Regel nachzuweisen, haben nicht zum Ziele geführt.[1] Es hat sich schließlich gezeigt, daß neben der Zusammensetzung, von der die KOPPsche Regel zunächst spricht, auch die Konstitution einen wesentlichen Einfluß auf den Siedepunkt hat.[2] So haben die sekundären oder tertiären Alkohole und Säuren regelmäßig tiefere Siedepunkte als die normalen. Alle diese Untersuchungen haben zu keiner durchgängigen Beziehung geführt.[3]

II. Die Spannung gesättigter Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen.

a) Allgemeines.

6. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei normalem Atmosphärendruck ist nur ein spezieller von allen möglichen Siedepunkten, es ist diejenige Temperatur, bei der der Druck (oder die Spannung) des gesättigten Dampfes gerade eine Atmosphäre beträgt. Bei jeder anderen Temperatur besitzt der gesättigte Dampf

---

[1] W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. **1.** 332 (2. Aufl.). A. WINKELMANN, WIED. Ann. **1.** 430. 1877. — [2] A. G. EARP, Phil. Mag (3) **35.** 458. 1893. H. M. VERNON, Chem. News **64.** 84. 1891. — [3] Zusammenfassungen findet man in W. MARKWALD, Beziehungen zwischen Siedepunkt und chem. Konstitution. Preisschrift. Berlin, R. Friedländer, 1889. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl. Bd. 1. W. NERNST u. A. HESSE, Siedepunkt und Schmelzpunkt. 1893 aus FEHLINGs Handwörterbuch d. Chem. (Art. „Siedepunkt") 1893. — Weitere Literatur: G. COHN (Journ. prakt. Chem. **50.** 38. 1894). F. KRAFFT u. H. WEILANDT (Chem. Ber. **29.** 1316. 1896), F. KRAFFT (ibid. **32.** 1623. 1899), F. KRAFFT u. L. MERZ (ibid. **36.** 4344. 1903) bestimmen Siedepunkte von Stoffen hohen Molekulargewichts im Kathodenvakuum und bei 15 mm und finden gewisse Regelmäßigkeiten. N. MENSCHUTKIN (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30.** 2784. 2966. 1897). A. NAUMANN (ibid. **31.** 30. 1898). E. BAGGIO-LERA (Gazz. Chim. Ital. **29.** 1. Sem. 441. 1899). L. HENRY (Bull. de Belge 1900. p. 795). J. WALKER (Journ. Chem. Soc. **65.** 193. 725. 1894) versucht, die normalen Siedepunkte homologer Äther und Ester durch die Formel

$$T = a M^b$$

darzustellen, wo T absolute Temperatur, M Molekulargewicht, a und b Konstanten sind. Die Erfolge sind nicht überwältigend. G. LONGINESCU (Beibl. **26.** 681. 1902) kommt durch Vergleichung zum Schlusse, daß folgende Beziehung die Siedepunkte der verschiedenen Körper miteinander verbindet:

$$\frac{T}{M N \sqrt{n}} = \text{const.} \quad ,$$

worin T die absolute Siedetemperatur, M das Molekulargewicht, N die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl von Molekülen, n die Zahl der Atome im Molekül ist. Es folgt daraus für zwei Körper 1 und 2

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{M_1 N_1}{M_2 N_2} \sqrt{\frac{n_1}{n_2}} \quad .$$

Bei isomeren Körpern ist $M_1/M_2 = 1$, $n_1/n_2 = 1$, $N_1/N_2 = \varrho_1/\varrho_2$, wo ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der beiden Körper sind. S. YOUNG (Phil. Mag. (6) **9.** 1. 1905) findet, daß bei homologen Reihen die Erhöhung Δ des Siedepunktes durch Zufügung von CH_2 eine bloße Funktion der absoluten Temperatur ist, nämlich

$$\Delta = \frac{145}{T^{0,0140 \sqrt{T}}} \quad .$$

Diese Formel bestätigt sich meistens bei den Kohlenwasserstoffen, ihren Halogenderivaten, Äther u. s. w.

Digitized by Google

eine andere Spannung, und zwar ist diese Spannung zunächst nur abhängig von der Temperatur, unabhängig davon, wie groß das Volumen ist, das dem Dampfe zugänglich ist und das es einnimmt[1], und unabhängig davon, ob etwa in dem Raume, in welchem sich der Dampf befindet, noch ein anderes Gas oder ein anderer Dampf befindet. Das gilt aber nur für den Dampf von homogenen Flüssigkeiten. Bei gemischten Flüssigkeiten sind die Verhältnisse andere (s. den Schlußaufsatz dieses Bandes über „gemischte Flüssigkeiten"). Es gilt ferner nur, wenn auf die Flüssigkeit und den Dampf nicht besondere Kräfte, wie die Kapillarität oder elektrische Kräfte wirken (s. unten Nr. 42 f.).

7. Die nächste Aufgabe ist also, die Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten experimentell bei allen Temperaturen zu untersuchen und etwaige Gesetzmäßigkeiten zu finden. Diese Aufgabe wurde zuerst von DALTON in Angriff genommen, welcher auch glaubte, die folgenden Gesetze aussprechen zu können:

1. Der Druck gesättigter Dämpfe wächst in geometrischer Progression, wenn die Temperaturen in arithmetischer Progression wachsen.

2. Verschiedene Flüssigkeiten haben gleiche Dampfdrucke bei denjenigen Temperaturen, die von ihrer normalen Siedetemperatur um gleich viel abstehen.

Diese beiden Gesetze, die auch jetzt noch oft als DALTONsche Gesetze angeführt werden, sind aber unrichtig, wie von REGNAULT auf Grund seiner ausführlichen Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das erste dieser Gesetze läßt sich durchaus nicht halten. Dagegen ist das zweite, das man speziell hier das DALTONsche Gesetz nennt, in manchen Fällen zutreffend und es sind eine Reihe von Prüfungen dieses Gesetzes vorgenommen worden, von denen unten (Nr. 35 f.) gesprochen werden wird.

Von den experimentellen Untersuchungen über Dampfspannungen vor REGNAULT, von denen die Literatur unten[2] angegeben ist, ist die Untersuchung von URE, der die Dampfspannungen von Dämpfen bis zu 5 Atm. untersuchte, die wichtigste. Man kann gegen sie nur die Unreinheit der angewendeten Substanzen einwenden.

8. Die wichtigste Frage, schon wegen der Theorie und Praxis der Dampfmaschinen, war natürlich die nach den Drucken, die gesättigter Wasserdampf ausübt. Es wurde von der französischen Akademie 1823 eine Kommission eingesetzt, um diese Frage zu studieren. Dieselbe machte unter DULONG und ARAGO ausführliche Experimente bis zum Drucke von 24 Atm. und publizierte sie 1829.[3] Gleichzeitig machte eine amerikanische Kommission, vom FRANKLIN-Institut eingesetzt, Experimente in gleicher Absicht.[4] Ihre Resultate wichen aber erheblich von denen der französischen Forscher ab.

So war die Frage selbst für Wasserdampf nicht sicher entschieden, und daher unternahm REGNAULT im Auftrage des französischen Ministeriums eine sehr ausführliche und exakte Untersuchung über die Spannung des Wasserdampfes, die er zuerst zum Teil 1844 publizierte. Diese ausführliche Arbeit erschien

[1] Die Frage, ob der Druck gesättigter Dämpfe wirklich durchaus unabhängig vom Volumen des Dampfes ist, oder ob er auch, wenn auch nur in geringem Grade vom Volumen abhängt, ist mehrfach geprüft worden. Manche Anzeichen solcher Abhängigkeit bei den Versuchen von BATTELLI sind von RAMSAY und YOUNG auf Spuren von Luft zurückgeführt worden. Nach einer sehr genauen Methode hat V. A. JULIUS (Zittingsversl. Akad. Wet. Amsterdam, 1896/97. p. 295; Beibl. **21.** 217. 1897) durchaus keine Abhängigkeit vom Volumen konstatieren können. — [2] J. DALTON, Mem. of phil. Soc. of Manchester **5.** 550. 1801. J. H.. ZIEGLER, De digestore Papini, p. 48. 1769. A. DE BÉTANCOURT, Journ. de l'éc. polytechn. **2.** 1790. J. WATT, Mechanical philosophy (of ROBISON) **2.** 33. 1822. J. ROBISON, Mechanical philosophy **2.** 85. 1822. J. F. MAYER, De vi elastica vaporum **1.** 17. 1808—1810. J. B. BIOT, Traité de physique **1.** 280. 1816. G. G. SCHMIDT, Naturlehre **1.** 296. 1801—1803. A. URE, Phil. Transactions 1818. C. M. DESPRETZ, Ann. chim. phys. (2) **16** u. **21.** 1821. 1822. J. PLÜCKER, POGG. Ann. **92.** 193. 1854. — [3] P. L. DULONG u. F. ARAGO, Ann. chim. phys. (2) **43.** 78. 1830. — [4] Encyclopaedie britannica **20.** 588; s. V. REGNAULT, Expériences **1.** 467.

Digitized by Google

1847.[1] Gleichzeitig mit REGNAULT stellte MAGNUS[2] Versuche über die Spannung des Wasserdampfes an, die nicht so großen Umfang hatten, wie die REGNAULTschen, aber in dem gemeinschaftlichen Intervall mit diesen wunderbar übereinstimmten.

REGNAULT[3] dehnte nachher seine Untersuchungen über eine große Reihe von Flüssigkeiten aus und diese Experimente von REGNAULT sind bis heute klassische geblieben. Sie sind nur in wenigen Punkten durch spätere Arbeiten modifiziert worden.

Die Methoden und Apparate, die REGNAULT anwendete, sind ebenfalls vorbildlich für alle späteren Experimente geworden.

b) Methoden.

9. REGNAULT unterscheidet die Beobachtungsmethoden, die er anwendete, als die statische und die dynamische Methode. Außer diesen beiden Methoden ist aber seit ANDREWS noch eine dritte, die umständlichste aber genaueste Methode, in Anwendung gekommen, welche man als die Isothermenmethode bezeichnen kann. Jede dieser Methoden erfordert naturgemäß verschiedene Einrichtungen, je nachdem es sich um Drucke unterhalb einer Atmosphäre, oder um höhere, insbesondere um sehr hohe Drucke handelt.

Die statische Methode besteht darin, daß man direkt oder indirekt die Höhe einer Quecksilbersäure mißt, welche dem Drucke des Dampfes das Gleichgewicht hält, der sich in einem Raume bei bestimmter Temperatur bildet. Die Methode ist zunächst leicht anwendbar für Drucke unter einer Atmosphäre. Man bildet über einer Quecksilbersäule in oben geschlossenem Rohre ein TORICELLIsches Vakuum — entweder durch geeignetes Füllen und Umwenden des Barometerrohres oder durch Auspumpen mittels einer Luftpumpe — und läßt die Flüssigkeit in das Vakuum eintreten. Die sich entwickelnden Dämpfe drängen die Quecksilbersäule herab und der Druck wird mit Berücksichtigung des Barometerstandes direkt an der Quecksilbersäule gemessen. Notwendig ist Konstanterhalten und Messen der Temperatur, wozu man den Dampfraum mit einem Bade umgibt. Die verdampfende Flüssigkeit läßt man entweder, in Gläschen gefüllt, von unten aufsteigen oder man bringt sie in passende Ansätze an das Vakuumrohr, die durch Hähne oder Quecksilber verschließbar sind. Die Methode gibt genaue Resultate, wenn die Flüssigkeit absolut rein ist und wenn für vollkommene Luftfreiheit gesorgt wird. Allerdings ist die Reinheit, wie sie für diese Methode gefordert wird, für viele chemischen Substanzen kaum zu erzielen.[4] Über die Anwendung dieser Methode bei Drucken, die höher als eine Atmosphäre sind, werden weiter unten Angaben gemacht werden.

Die dynamische Methode besteht darin, daß man die Temperatur beobachtet, bei der ein Dampf siedet, wenn er unter einem künstlich hergestellten, beliebigen Drucke steht.

Theoretisch besteht zwischen diesen beiden Methoden der Unterschied, daß bei der ersten der Dampf tatsächlich in Ruhe ist, wenn die Temperatur gleichförmig und konstant ist, daß dagegen bei der zweiten der Dampf in Bewegung ist, weil die Flüssigkeit immer neue Dämpfe aussendet, welche die alten verjagen.

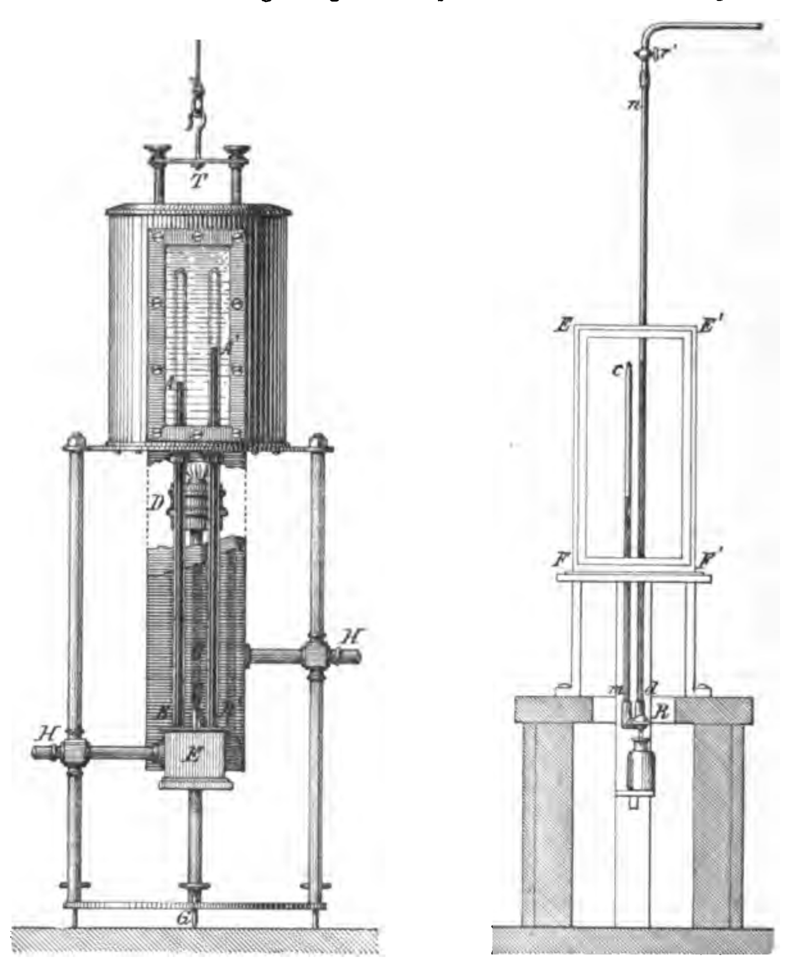
Trotzdem hat REGNAULT gezeigt, daß die beiden Methoden absolut gleiche Resultate geben, wenn man es mit ganz reinen Flüssigkeiten zu tun hat.

[1] V. REGNAULT, Mémoires de l'institut **21.** 465. 1847. — Dieser Band der Memoiren, der die ersten Reihen der REGNAULTschen Untersuchungen enthält, soll immer als REGNAULT, Expériences Bd. I, zitiert werden. Ebenso soll Mémoires de l'institut **26.** 1862 immer als REGNAULT, Expériences Bd. II, zitiert werden. Der dritte Band der Expériences erschien 1870. — [2] G. MAGNUS, POGG. Ann. **61.** 225. 1874. — [3] V. REGNAULT, Exp. **2.** 339. — [4] G. TAMMANN, WIED. Ann. **33.** 322. 1888.

Digitized by Google

Aber die geringste Verunreinigung einer Flüssigkeit durch eine ebenfalls flüchtige Substanz bringt sofort ganz verschiedene Werte hervor, so daß man umgekehrt die Koinzidenz der nach beiden Methoden bestimmten Dampfspannungen als ein Reagens für die Reinheit der Substanzen betrachten kann.[1]

Bei der Isothermenmethode untersucht man die Beziehungen zwischen Volumen und Druck von ungesättigten Dämpfen bei konstanter Temperatur, eine



Figur 176. Figur 177.

Beziehung, die die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz ergibt. Im Moment, wo der Dampf gesättigt wird, also sich kondensiert, hört die angenäherte Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes auf, die beobachtete Kurve geht aus einer hyperbelförmigen in eine gerade Linie über und dem Knickpunkte entspricht der

[1] Zwischen G. W. A. KAHLBAUM und W. RAMSAY und S. YOUNG u. A. entspann sich eine lange Diskussion über die Frage, ob beide Methoden gleiche Resultate ergeben, eine Diskussion, die schließlich mit der Anerkennung KAHLBAUMs endete, daß in der Tat beide Methoden dieselben Resultate ergeben. G. W. A. KAHLBAUM, Chem. Ber. **16.** 2476. 1883; **18.** 2085. 1885. W. RAMSAY u. S. YOUNG, ibid. **18.** 2855. 1885; **19.** 2107. 1886. G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **18.** 3146. 1885; **19.** 943 und 3098. 1886; Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 596. 1898. BANNOW, ibid. **19.** 2552. 1886. G. W. A. KAHLBAUM, Arch. de Genève (3) **24.** 351. 1890. Den Einfluß der Reinheit der Substanzen bespricht auch S. YOUNG, Phil. Mag. **38.** 569. 1894.

Digitized by Google

gesättigte Dampf. Diese Methode liefert namentlich bei hohen Temperaturen sehr gute Werte und sie ergibt nicht nur den Druck, sondern auch das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes. Sie ist nach dem Vorgange von ANDREWS hauptsächlich von AMAGAT, von RAMSAY und YOUNG und von BATTELLI angewendet worden.

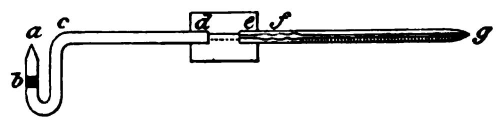
10. Die Apparate für die statische Methode gehen im wesentlichen auf den in Figur 176 gezeichneten, von REGNAULT benutzten zurück. Sie wurden von ihm angewendet für Substanzen, welche normal zwischen $+10$ und 150^0 siedeten.

Figur 176 zeigt den Apparat von vorn. Zwei Barometerröhren AB und $A'B'$ stehen in demselben Quecksilbergefäß E. In das Vakuum über A wird ein wenig von der zu untersuchenden Substanz gebracht. Beide Röhren gehen durch Ansatzstücke durch das Blechgefäß oben hindurch, in welchem Eis oder Wasser sich befindet, das durch die Lampe D erwärmt und durch einen Rührer bewegt wird.

11. Um die statische Methode auch für höhere Drucke als 1 Atm. anzuwenden, muß ein künstlicher Druck erzeugt werden, dem der Dampfdruck das Gleichgewicht hält. REGNAULT benutzte dazu direkt ein Quecksilbermanometer für hohe Drucke, das bis zu 30 Atm. ging. In der Figur 177 ist einer der Apparate von REGNAULT gezeichnet, bei dem ein Manometer für hohe Drucke nd das Barometer ersetzt.

Schon REGNAULT selbst aber benutzte für einzelne Versuche statt eines Quecksilbermanometers ein Luftmanometer, indem er aus dem Volumen einer durch den Druck zusammengepreßten Luftmasse diesen Druck bestimmte. Es mußte dazu, um diese Bestimmungen genau zu machen, die Abweichungen der Luft vom MARIOTTEschen Gesetz genau bekannt sein. Solche Luftmanometer oder Manometer mit Stickstoff oder Wasserstoff, zum Teil in Verbindung mit Kompressionsapparaten, sind in der Folge vielfach benutzt worden, namentlich seitdem AMAGAT[1] die Abweichungen der Gase vom MARIOTTEschen Gesetz bis zu 3000 Atm. mit großer Genauigkeit bestimmt hatte.

12. Apparate, bei denen der Druck durch die siedende Substanz selbst erzeugt wurde, ohne daß er weiter experimentell reguliert wurde, benutzte SAJONTSCHEWSKI.[2] Er bediente sich des folgenden Apparats, um die Dampfspannungen bis zur kritischen Temperatur zu verfolgen. In Figur 178 sieht man zwei dickwandige Glasröhren, $abcd$ und efg, die durch einen eisernen Klotz miteinander verbunden sind. In der ersten befindet sich bei b die untersuchte Flüssigkeit, über ihr bei ba ist der Dampfraum. Von b aus geht Quecksilber durch den Klotz hindurch zur Röhre efg, deren abgeschlossene Luft als Manometer dient. Sie ist vorher kalibriert. Das Kniestück abc wird in einem Luftbade(!) erwärmt.



Figur 178.

Mit demselben Apparat untersuchte NADEJDINE[3] die Dampfspannungen von Methylalkohol und Isoamylen bis zum kritischen Punkt. Er benutzte als Druckmesser ein Wasserstoffmanometer.

13. Wenn man den Druck und damit das Volumen des Dampfes regulierbar macht, so kann man in diesem Falle nicht bloß das Verhalten des gesättigten Dampfes, sondern auch das des ungesättigten Dampfes bestimmen, d. h. das Verhalten desselben gegen das MARIOTTEsche Gesetz und kann so die Isothermenmethode anwenden.

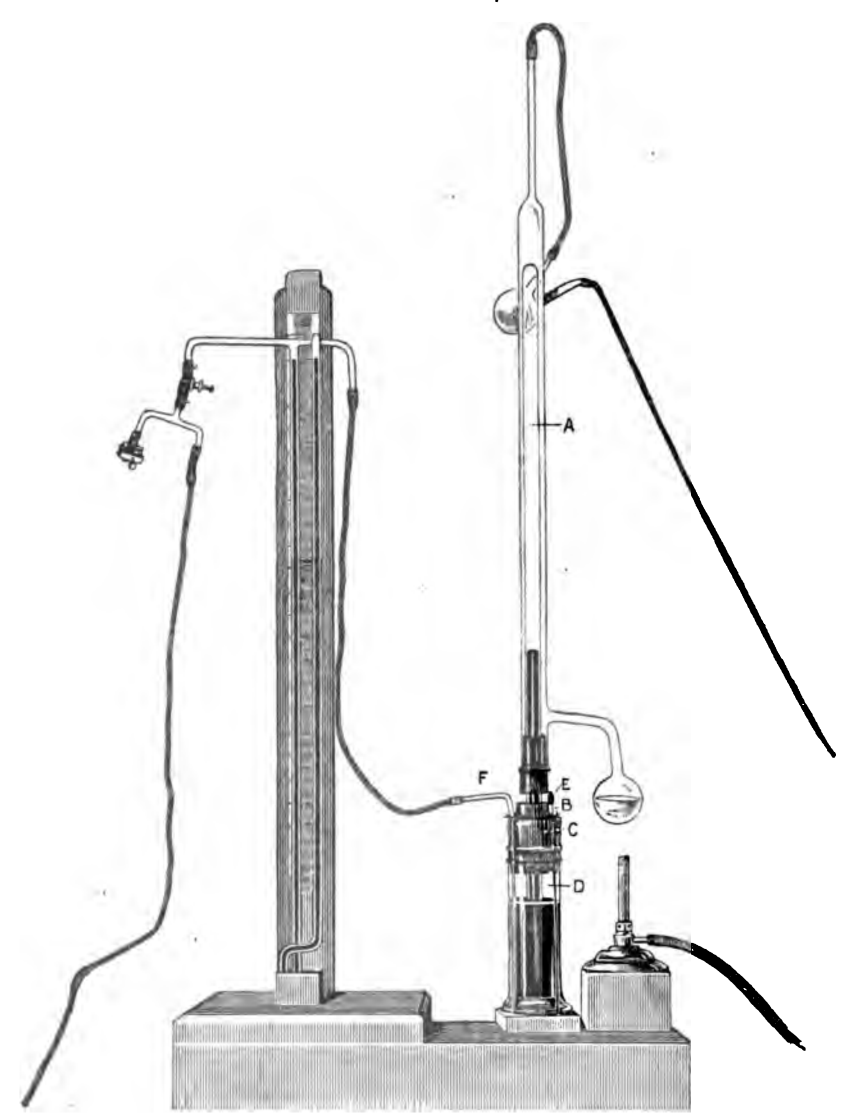
---

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29**. 1. 1893. — [2] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3**. 741. 1879. — [3] A. NADEJDINE, ibid. **7**. 678. 1883.

Digitized by Google

Derartige Apparate werden also für die Isothermenmethode benutzt.

Ein bequemer Apparat für hohe Drucke zu diesen Beobachtungen ist der von CAILLETET, der schon oben p. 872 beschrieben und abgebildet wurde. Durch ein geeichtes Federmanometer oder ein Luftmanometer wird der Druck gemessen. Man kann den Druck, bei gegebener Temperatur so weit steigern, daß der Dampf



Figur 179.

in der Röhre gesättigt ist, also unabhängig vom Volumen ist. Der Apparat ist besonders geeignet zur Untersuchung der Dampfspannung verflüssigter Gase.

14. Die ausführlichsten Messungen nach dieser Methode sind von RAMSAY und YOUNG bezw. von YOUNG allein ausgeführt worden und es sollen die von ihnen benutzten Apparate beschrieben werden, die nicht bloß zur Messung des Druckes gesättigter Dämpfe, sondern auch zur Messung des spezifischen Volumens derselben und zur Messung des Verhaltens der ungesättigten Dämpfe gegen das MARIOTTEsche

Digitized by Google

Gesetz dienten. Die Apparate sind verschieden, je nachdem es sich um niedere Temperaturen, also um Drucke bis zu 1 Atm., oder um höhere Temperaturen und Drucke handelt.

Zur Bestimmung der Spannung und der Dichtigkeit gesättigter und ungesättigter Dämpfe bei niedrigen Temperaturen benutzten sie einen Apparat[1], der in Figur 179 dargestellt ist und der eine Modifikation des HOFMANNschen Apparats ist. Die



Figur 180.

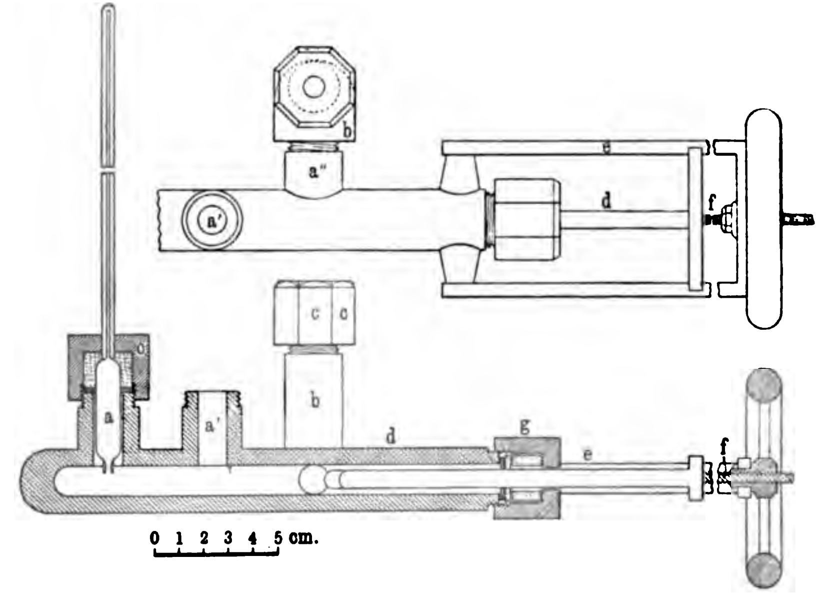
graduierte Röhre *A* wird mit warmem destillierten Quecksilber gefüllt, die Substanz in einem leichten Fläschchen eingeführt. Dann wird die Röhre durch den großen Kautschukpropfen *C* in die zunächst ganz mit Quecksilber gefüllte Flasche *D* eingeschoben, bis etwa 2 cm oberhalb des Bodens. Das überschüssige Quecksilber wird durch die Röhre *E*, die weniger weit eintaucht, herausgedrängt und dann wird *E* geschlossen. Das Rohr *F* geht bis gerade unterhalb des Kautschuk-

[1] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Trans. **178** A. 57. 1887.

Digitized by Google

propfens und verbindet den Meßapparat mit der Pumpe und einem Manometer. Durch einen übergeschobenen Glasmantel mit angebrachtem Siedegefäß wird die Röhre *A* geheizt. Bei tiefen Temperaturen wird durch den Mantel fließendes Wasser geschickt.

15. Der Apparat, den RAMSAY und YOUNG zur Bestimmung des Dampfdruckes und Volumina bei hohen Temperaturen bezw. Drucken benutzten und den sie einfach als Druckapparat bezeichneten, ist in Figur 180 gezeichnet. Ein Eisenrohr *A* ist in horizontaler Lage befestigt. Das eine Ende ist durch einen Flansch verschlossen, durch welchen eine Schraube *C* geht. Die Dichtung geschieht durch Leder und Kautschuk. Das Rohr ist mit Quecksilber gefüllt. Am anderen Ende gehen drei vertikale Ansätze *D*, *E*, *F* heraus, welche ebenso durch Flansche die Rohre *G* und *H* und das Versuchsrohr tragen. *G* und *H* sind Luftmanometer, nach CAILLETET-AMAGATschem Prinzip, das eine für niedere, das andere für höhere Drucke. Durch übergeschobene Mäntel, durch welche Wasser fließt, werden die Manometer auf meßbarer Temperatur erhalten. Ebenso



Figur 181.

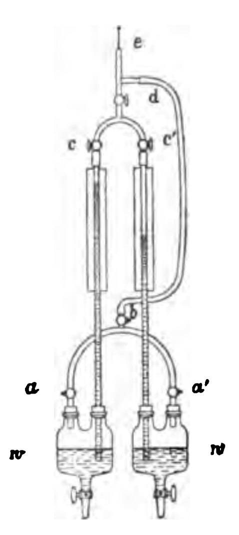
ist die Versuchsröhre von einem Mantel *J* umgeben, durch welchen Dämpfe siedender Flüssigkeit mit Rückflußkühler *L* streichen.[1] Der Querschnitt des Versuchsrohres mit den Ansätzen, dem Stempel, der Schraube und der Dichtung ist aus Figur 181 zu ersehen. Über die Eichung der Apparate und über die Korrekturen, die an den verschiedenen Ablesungen anzubringen sind, ist in der Arbeit ausführlich berichtet.

16. Man kann auch versuchen, die Dampfspannungen einer Substanz durch Vergleichung mit der einer anderen bereits genau untersuchten Substanz genau zu bestimmen. Als bekannte Substanz wird man hauptsächlich Wasser nehmen. Einen bequemen Apparat zur Vergleichung der Dampfspannungen zweier Flüssigkeiten hat Lord KELVIN[2] angegeben. Er ist in Figur 182 dargestellt. Zwei

[1] Einen Apparat zur Aufrechterhaltung einer konstanten Spannung bei einer siedenden Flüssigkeit beschreibt A. SMITS (Zittingsversl. Akad. Wet. Amsterdam 1897/98. p. 321; Beibl. **22**. 216. 1898. — [2] Lord KELVIN, Nature **55**. 273. 295. 1897; Ztschr. f. Instrumentenk. **17**. 122. 1897.

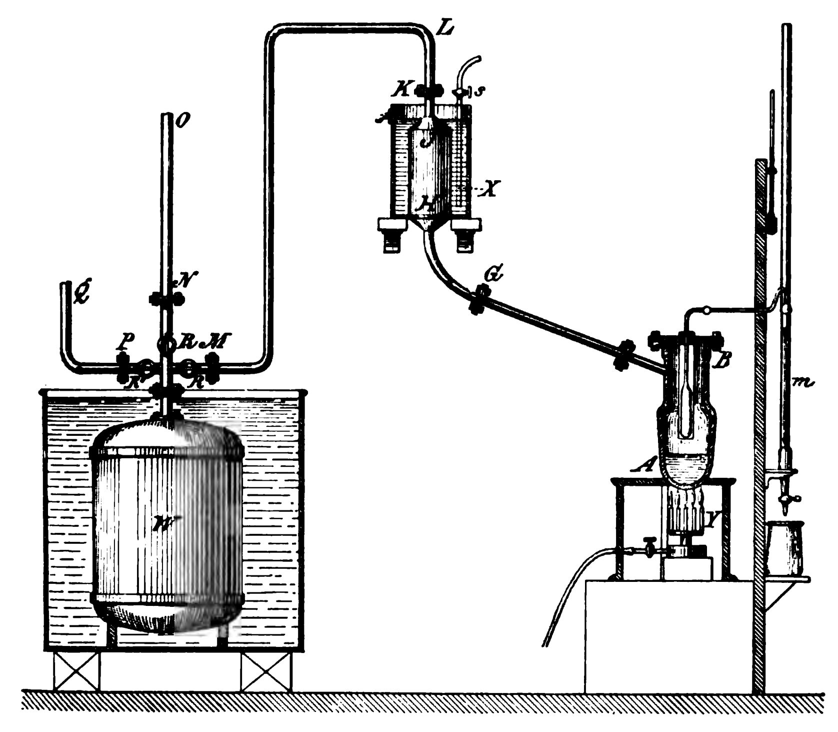
Digitized by Google

WOOLFFsche Flaschen enthalten die beiden Flüssigkeiten. Je ein Glasrohr taucht in die beiden Flaschen bis nahe an den Boden und ist oben zur Erzielung beliebiger Temperaturen mit einem Glasmantel umgeben. Die beiden Röhren vereinigen sich oben mit Zwischenschaltung von Hähnen zu einer gemeinsamen Leitung, die durch einen Hahn einerseits zur Luftpumpe führt, andererseits durch eine Leitung mit einem Metallrohre verbunden ist, das, auch durch Zwischenschaltung von Hähnen, die beiden WOOLFFschen Flaschen verbindet. In die Flaschen werden bei passender Stellung aller Hähne die Flüssigkeiten durch die unteren Hähne eingesaugt. Dann werden alle Hähne geschlossen, mit Ausnahme der beiden im Metallrohre, welche eine Kommunikation der Luft in den beiden Flaschen herstellen. Die Höhendifferenz der Flüssigkeitsoberflächen gibt die Druckdifferenz der beiden Dämpfe bei den betreffenden Temperaturen. Als eine Flüssigkeit nimmt man am besten Wasser.[1]



Figur 182.

17. Für die dynamische Methode wendet REGNAULT Apparate an, von denen einer in Figur 183 gezeichnet ist. In dem Kessel *AB* mit aufgeschraubtem Deckel befindet sich die siedende Flüssigkeit. Durch die Gasflammen *Y* wird sie zum Sieden gebracht. In dem Dampfe befindet sich das Gefäß des Luftthermometers. Der Dampf geht durch die Ansatzröhre *GH* zu einem Kondensator *HI*, der in kaltem, strömendem Wasser steht. Die kondensierte Flüssigkeit fließt zurück. Die Verdampfung



Figur 183.

[1] Einen für manche Zwecke bequemen Dampfdruckapparat beschreibt J. J. HUTCHINSON, Proc. Dublin Phil. Soc. (2) **10.** 325. 1904; Beibl. **29.** 233. 1905.

Digitized by Google

geschieht unter einem beliebigen Drucke dadurch, daß man vermittelst einer Druck- oder Luftpumpe in das Reservoir *W*, das in Wasser steht, Luft einpumpt oder aus ihm herauspumpt (durch das Rohr *OR*). Das Manometer zur Messung des Druckes ist bei *Q* angebracht.

Für sehr geringe Drucke ist die dynamische Methode schwerer zu benutzen. Doch hat KAHLBAUM[1] durch Anwendung seiner selbsttätigen Quecksilberluftpumpe sie bis zu Drucken von 0,1 m anwenden können.

c) Übersicht über die Beobachtungen und ihre Ziele.

18. Die genauen und ausführlichen Untersuchungen über Dampfspannungen beginnen erst eigentlich mit REGNAULT. Die früheren Arbeiten haben nur historische Bedeutung. REGNAULT untersuchte nach den angegebenen Methoden sorgfältig folgende Dämpfe zwischen den angegebenen Grenzen der Temperaturen und Drucke:

Name der Substanz	Temperaturgrenzen	Druckgrenzen (mm Hg)
1. Wasser	− 32 bis + 230	0,320 bis 20160
2. Alkohol	− 20 „ + 155	3,34 „ 8760
3. Äthyläther	− 20 „ + 120	68,9 „ 7719
4. Schwefelkohlenstoff	− 20 „ + 150	47,3 „ 9096
5. Chloroform	+ 20 „ + 165	160,5 „ 9528
6. Benzol	− 20 „ + 170	5,8 „ 6346
7. Tetrachlorkohlenstoff	− 20 „ + 190	9,8 „ 9399
8. Chloräthyl	− 30 „ + 100	110 „ 8723
9. Bromäthyl	− 30 „ + 140	32 „ 9780
10. Jodäthyl	0 „ + 60	42 „ 512
11. Methylalkohol	− 30 „ + 150	2,7 „ 9361
12. Äthylenbromid	− 25 „ + 240	1,6 „ 7212
13. Aceton	+ 20 „ + 140	180 „ 6974
14. Chlorsilicium	− 25 „ + 65	20 „ 974
15. Phosphorchlorid	0 „ 75	38 „ 782
16. Borchlorid	− 30 „ + 85	98 „ 4720
17. Chlorcyan	− 30 „ + 75	68 „ 5595
18. Oxalsäuremethylester	+ 109 „ + 253	117 „ 6203
19. Terpentinöl	0 „ 200	2 „ 1771
20. Zitronenöl	98 „ 240	70 „ 4374
21. Quecksilber	0 „ 520	0,02 „ 8265
22. Schwefel	390 „ 570	272 „ 3877
23. Schweflige Säure	− 30 „ + 65	287 „ 9221
24. Methyläther	− 30 „ + 30	576 „ 4778
25. Chlormethyl	− 30 „ + 35	579 „ 5691
26. Ammoniak	− 30 „ + 100	866 „ 46608
27. Schwefelwasserstoff	− 25 „ + 70	3749 „ 40353
28. Kohlensäure	− 25 „ (+ 45)	13000 „ 76314
29. Stickoxydul	− 25 „ + 40	15695 „ 63360

Für die Untersuchung der letzten sieben Stoffe (verflüssigte Gase) wendete REGNAULT ein Manometer mit komprimierter Luft an, dessen Angaben genau in bezug auf die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz untersucht werden.

Die Einzelheiten über die von REGNAULT gemessenen Dampfspannungen finden sich in dem nächstfolgenden Aufsatz.

Den Dampfspannungen des Wassers hat REGNAULT[2] eine eigene, sehr ausführliche Untersuchung gewidmet. Die übrigen Substanzen hat er nach derselben nur im einzelnen zweckmäßig abgeänderten Methode zusammen untersucht.

---

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Studien über Dampfspannkraftmessungen. Basel, B. Schwabe, 1893, Beibl. 18. 62. 1894. — [2] V. REGNAULT, Expériences 1. 465.

Digitized by Google

Für sämtliche Beobachtungen wählte er als Interpolationsformel die von BIOT angegebene

$$\log P = a + b\,\alpha^{\tau} + c\,\beta^{\tau} \quad ,$$

worin τ die Temperaturen, gerechnet von einem jedesmal passenden Anfangspunkt (gewöhnlich nicht von 0°) sind.

Die Gesamtheit seiner Beobachtungen hat REGNAULT[1] auch in einer Tafel dargestellt, deren Abscissen die Temperaturen, deren Ordinaten aber die Werte $\log \frac{P}{760}$ sind. $\left(\text{In einigen Fällen sind die Ordinate } \frac{1}{10} \log \frac{P}{760}\right)$.

18. Zu gleicher Zeit, als REGNAULT die Drucke des gesättigten Wasserdampfes bestimmte, führte, wie erwähnt, MAGNUS[2] ebenfalls eine sehr sorgfältige Untersuchung desselben aus, zwischen den Temperaturen -5 und $+104^0$ und den Drucken 2,95 bis 901,70 mm. MAGNUS hat seine Beobachtungen nach der statischen Methode in einem sehr zweckmäßig eingerichteten Apparat angestellt. Seine Resultate stimmen in dem gemeinschaftlichen Intervall vorzüglich mit denen von REGNAULT. Zur Darstellung der Beobachtungen bediente sich MAGNUS einer Formel, die von AUGUST[3] aufgestellt war und die er in die Form brachte:

$$P = a\,b^{\frac{t}{\gamma + t}} \quad ,$$

worin a, b, γ Konstanten sind.

Die Zahlenwerte von MAGNUS sind ebenfalls in den speziellen Tabellen unten angeführt.

19. Kurz vor REGNAULTS großen Untersuchungen hatte FARADAY[4] die Dampfspannungen von verflüssigten Gasen gemessen. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Substanzen zwischen den angegebenen Grenzen von Druck und Temperatur:

Name der Substanz	Temperaturgrenzen	Druckgrenzen mm Hg
Schweflige Säure	-10 bis $+87,77^0$	762 bis 3932
Ammoniak	$-17,77$ „ $+28,33$	1889,7 „ 7620,0
Schwefelwasserstoff	-70 „ $+11,11$	830,6 „ 11125,2
Kohlensäure	$-79,84$ „ $+0$	869 „ 29337
Stickoxydul	$-87,22$ „ $+1,66$	762 „ 25451
Äthylen	$-73,3$ „ $-1,1$	7068 „ 32300
Chlorwasserstoff	$-73,3$ „ $+4,4$	1368 „ 23330
Arsenwasserstoff	$-56,7$ „ $+4,4$	836 „ 7600
Cyan	$-18,0$ „ $+38,0$	910 „ 5548

Doch sind FARADAYS Messungen über Dampfdrucke mit großen Fehlern behaftet und heute ziemlich unbrauchbar.

20. Nachdem von REGNAULT die Methoden der Untersuchung mit ihren Fehlerquellen genau festgestellt waren, konnten spätere Untersuchungen darauf fußen und brauchten nur in Einzelheiten die Methoden zu verändern. Trotz des reichen Materials, das REGNAULT in bezug auf die Dampfspannungen beigebracht hatte, war es doch nicht möglich, aus demselben allgemeinere Schlüsse, weder in bezug auf die Abhängigkeit der Drucke von der Temperatur, noch über die Beziehungen des Verlaufs der betreffenden Kurven zur chemischen Zusammensetzung der Substanzen zu ziehen. Gerade um solche etwa vorhandene Beziehungen zu entdecken, untersuchte LANDOLT[5] eine Anzahl rein dargestellter fetter Säuren. Seine Resultate, die in bezug auf den Druck etwa bis 1000 mm

[1] V. REGNAULT, Expériences **2.** Tafel V. — [2] G. MAGNUS, POGG. Ann. **61.** 17. 1844. — [3] E. F. AUGUST, ibid. **13.** 1828; **18.** 1830; **27.** 1833. — [4] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. — [5] H. LANDOLT, LIEB. Ann. Supplbd. **6.** 129. 1868.

Digitized by Google

gingen, sind von späteren Beobachtern zum Teil nicht bestätigt und von ihm selbst später[1] modifiziert worden. Eine weitere Untersuchung in dieser Richtung führten WÜLLNER und GROTRIAN[2] aus. Jedoch waren die Substanzen, die sie untersuchten, nicht besonders zu dem Zwecke rein dargestellt, sondern sie waren meistenteils käuflich reine Präparate, so daß die Abweichungen, die sie fanden, wesentlich auf die Natur der untersuchten Stoffe zurückzuführen sind. Verwendbar sind die Messungen von NACCARI und PAGLIANI[3] über einige Alkohole und Ester, ferner die von STÄDEL[4] über organische Halogenderivate und namentlich die von SCHUMANN[5] über eine große Zahl Ester. Das Intervall aller dieser Versuche reicht leider nicht weit, wenig über 1 Atm. hinaus. KAHLBAUM[6] hat mit einer Reihe von Schülern sich lange Jahre bemüht, für eine große Reihe von organischen Substanzen genaue Dampfspannungsmessungen anzustellen, die immer nur bis zu 1 Atm. Druck gingen und bei denen er sowohl die statische, wie die dynamische Methode anwendete. Ebenso untersuchten RICHARDSON[7] und G. C. SCHMIDT[8] eine Reihe von homologen organischen Reihen zum Teil nach der dynamischen, zum Teil nach der statischen Methode, aber innerhalb kleiner Druckintervalle.

21. Endlich hat BARUS[9] in einem Apparat, der hohe Temperatur auszuhalten und zu messen gestattete, die Siedepunkte einiger Substanzen mit sehr hohem Siedepunkt zwischen 0 und 1 Atm. Druck beobachtet. Seine Resultate ließen sich durch die DUPRÉsche Formel (s. unten)

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

darstellen, worin P in Millimeter Hg, T (absolut) in Celsiusgrad ausgedrückt sind. Es zeigte sich, daß die Konstante C für Wasser, Schwefel, Kadmium, Zink, Wismut denselben Wert 3,868 besitzt, und die anderen Konstanten waren:

	A	B		A	B
Wasser . . .	19,324	2795	Zink	20,98	8619
Schwefel . . .	19,776	4458	Wismut . . .	21,51	12862
Kadmium . . .	20,63	7443			

Doch sind diese Bestimmungen naturgemäß wegen der Schwierigkeit der Temperaturmessungen noch sehr ungenau.

22. Während sich die meisten Beobachter bei den Messungen der Dampfspannungen auf die leicht herzustellenden und zu messenden Druckintervalle von 0 bis zu 1 oder einigen Atmosphären beschränkten, wurde die Frage nach dem vollständigen Verlauf der Dampfspannungen immer wichtiger. Da die Dampfspannungen ihre obere Grenze in dem kritischen Druck, die Siedetemperaturen ihre obere Grenze in der kritischen Temperatur finden, so war es wichtig, den ganzen Verlauf der Dampfspannungen bis zu dieser Grenze kennen zu lernen. Dies wurde zuerst von SAJONTSCHEWSKI ausgeführt.

23. SAJONTSCHEWSKI[10] bediente sich des Apparats, der auf p. 907 beschrieben wurde. Zur Untersuchung kamen folgende Substanzen:

Äther, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, Alkohol, Chloräthyl, Benzol, Aceton, Äthylacetat, Chloroform, Methylformiat, Methylacetat, Diäthylamin.

---

[1] H. LANDOLT, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 642. 1893. — [2] A. WÜLLNER u. O. GROTRIAN, WIED. Ann. **11**. 545. 1890. — [3] A. NACCARI u. S. PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) **10**. 49. 1881; Beibl. **6**. 67. — [4] W. STÄDEL, Chem. Ber. **15**. 2559. 1882; Beibl. **7**. 184. 1883. — [5] O. SCHUMANN, WIED. Ann. **14**. 34. 219. 1880. — [6] G. W. A. KAHLBAUM, Studien über Dampfspannkraftmessungen, Basel, B. Schwabe, 1893; Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 596. 1898. — [7] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **49**. 761. 1886. — [8] G. C. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **7**. 434. 1891. — [9] C. BARUS, Phil. Mag. (5) **29**. 141. 1890. — [10] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3**. 741. 1879.

Digitized by Google

Jedoch sind in dem Referat in den Beiblättern nicht für alle diese Stoffe die Zahlen ausführlich angegeben und es ist fraglich, ob sie für die anderen Substanzen publiziert sind. Mit demselben Apparat untersuchte NADEJDINE[1] die Dampfspannungen von Methylalkohol und Isoamylen bis zum kritischen Punkt. Er benutzte als Druckmesser ein Wasserstoffmanometer.

24. Die ausführlichsten Messungen einer großen Anzahl von Flüssigkeiten bis zur kritischen Temperatur wurden von BATTELLI in Italien und namentlich von RAMSAY und YOUNG und dann von YOUNG zum Teil mit anderen Mitarbeitern in England ausgeführt. Dabei untersuchten sie nicht bloß die Dampfspannungen allein, sondern mittels der Isothermenmethode auch die Dichten der gesättigten und zum Teil der ungesättigten Dämpfe, gaben also eine ausführliche Behandlung des gesamten Dampfzustandes der betreffenden Flüssigkeiten.

Von BATTELLI[2] wurden so untersucht: Äthyläther, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol.

RAMSAY und YOUNG[3] untersuchten zunächst Essigsäure, Benzol, Fluorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Zinnchlorid, Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol.

Endlich untersuchte YOUNG[4] zehn Fettsäureester, ferner eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, alle bis zur kritischen Temperatur.

25. An verflüssigten Gasen haben nach den ersten ungenauen Messungen von FARADAY ausführliche Untersuchungen angestellt CAILLETET, VINCENT und CHAPPUIS, WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, DEWAR, AMAGAT, CHAPPUIS und RIVIÈRE. Seitdem durch die leichte Verflüssigung der Luft diese Beobachtungen erleichtert wurden und die Temperaturmessungen durch Einführung des Heliumthermometers genauer wurden, haben hauptsächlich RAMSAY und TRAVERS solche Messungen ausgeführt. Andere Beobachter sind BALY, FISCHER und ALT. Alle diese Beobachtungen sind in dem folgenden Aufsatz besprochen.

d) Spannkraft der Wasserdämpfe.

26. Die sorgfältigsten Versuche sind über die Spannkraft des Wasserdampfes ausgeführt worden. REGNAULT bestimmte dieselben, wie oben angeführt, nach der dynamischen, wie nach der statischen Methode im Intervall von -30^0 bis $+230^0$, und fast gleichzeitig führte MAGNUS[5] sehr sorgfältige Messungen nach der statischen Methode im Intervall bis zu 110^0 aus. In dem gemeinschaftlichen Intervall, also bis zu 110^0 stimmen die beiden Messungsreihen bis auf 0,2 $^0/_0$ überein, bei 110^0 herrscht ebenfalls dieselbe Genauigkeit, wenn die von REGNAULT interpolierte Zahl benutzt wird, statt der aus der Kurve entnommenen.

Übrigens haben THIESEN und SCHEEL[6] versucht, die Dampfspannungen bei niedrigen Temperaturen (von -12^0 bis $+25^0$) noch genauer festzulegen, als es von REGNAULT und MAGNUS geschehen ist. Insbesondere handelt es sich um die Dampfspannung bei 0^0. MAGNUS gab für denselben im Mittel nach zwei Methoden 4,53 mm und 4,62 mm, REGNAULT 4,60 (nach BROCHS Berechnungen 4,57), FISCHER[7] 4,63, DIETERICI[8] berechnet auf indirektem Wege 4,62.

---

[1] A. NADEJDINE, Beibl. **7.** 678. 1883. — [2] A. BATTELLI, Mem. dell Acc. di Torino (2) **40** (Äther); **41** (Schwefel, Kohlenstoff und Wasser); **43** (Wasser); **44** (Äthylalkohol). — [3] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. **175.** (5) 37. II. 461. 1884; Phil. Mag. (5) **20.** 515. 1885; Journ. Chem. Soc. **49.** 37. 453. 790. 1886 (Essigsäure); Phil. Trans. **176.** 123. 1886 (Alkohol); **178.** 57. 1887 (Äther); **178.** 313. 1887 (Methylalkohol); **180.** 137. 1889 (Propylalkohol). — [4] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **63.** 1191. 1893; **67.** 1071. 1898; **71.** 446. 1897; **73.** 675. 1898; **75.** 873. 1899; **77.** 1526. 1195. 1900; Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 193. 1899. — [5] G. MAGNUS, POGG. Ann. **61.** 223. 1844. — [6] M. THIESEN u. K. SCHEEL, Wiss. Abh. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3.** 71. 1900; Ztschr. f. Instrumentenk. **21.** 175. 1901. — [7] W. FISCHER, WIED. Ann. **28.** 408. 1886. — [8] C. DIETERICI, ibid. **38.** 23. 1889.

Digitized by Google

Die Verfasser bestimmten auf sehr sorfältige Weise mittels eines Differentialmanometers diesen Druck zu 4,579 mm.

Auch für einige andere zwischen — 12° und + 25° gelegene Temperaturen bestimmten sie mit etwas weniger Sicherheit, aber doch sicherer als MAGNUS und REGNAULT die Werte der Dampfspannungen, die in den Tabellen des nächsten Aufsatzes angegeben sind.

27. Für die Temperaturen über 100° lagen lange Zeit allein die Versuche von REGNAULT im Intervall von 100 bis 230° vor. Über 230° waren überhaupt keine Bestimmungen gemacht worden, weil bei diesen hohen Temperaturen der Wasserdampf die Glasröhren angreift und dadurch die Messungen illusorisch macht. Die Lücke wurde erst ausgefüllt als 1891 CAILLETET und COLARDEAU[1] das Wasser in ein Stahlrohr brachten und durch geeignete elektrische Vorrichtungen die Volumina, welche der Dampf einnahm, erkannten und änderten. Die Temperaturen wurden von ihnen nach dem Wasserstoffthermometer gemessen, die Drucke mit einem geeichten Federmanometer. Sie erreichten so die kritische Temperatur, die sie zu 365° bestimmten. Allerdings beruht diese Bestimmung, wie oben (p. 842) angeführt, auf indirekten Kennzeichen. Ihre Versuche beginnen erst bei 225°.

Ziemlich gleichzeitig hat BATTELLI[2] ebenfalls in einem Stahlrohre die Dampfspannungen des Wassers nach der Isothermenmethode bestimmt und er gelangte auch bis zur kritischen Temperatur, die er bei 364,3° bestimmte, also nur um 0,7° unter der von CAILLETET und COLARDEAU bestimmten Temperatur. Dagegen war der kritische Druck von CAILLETET zu 200,5, von BATTELLI zu 194,6 Atm. bestimmt, ein Unterschied von fast 6 Atm.

Ebenfalls zur selben Zeit maßen RAMSAY und YOUNG[3] mit ihrem Kompressionsapparat die Dampfspannungen des Wassers, bis zu 270°. Sie benutzten als Dampfrohr eine Glasröhre aus einem speziellen grünen Glas, welches nicht sehr angegriffen wurde.

Endlich haben KNOBLAUCH, LINDE und KLEBE[4] mit großen Mitteln eine Untersuchung des Wasserdampfes nach der Isothermenmethode zwischen 100 und 180° ausgeführt.

28. In dem den vier Messungen (von REGNAULT, BATTELLI, RAMSAY und YOUNG, KNOBLAUCH) gemeinsamen Intervall von 100 bis 180° erweisen sich die REGNAULTschen Zahlen als etwas größer als die anderen. Die vier Werte für 180° sind nämlich folgende:

REGNAULT	7545,00 mm	RAMSAY	7487 mm
BATTELLI	7494,51 „	KNOBLAUCH	7514 „

Die äußerste Abweichung gegen den REGNAULTschen Wert beträgt (bei RAMSAY und YOUNG) mehr als 1 %, die geringste Abweichung (bei KNOBLAUCH) 0,4 %. Da bei 180° die Zunahme des Druckes pro Grad etwa 150 mm beträgt, also bei $^1/_{10}{}^0$ bloß 15 mm und da man die Temperaturen auf $^1/_{10}{}^0$ gut konstant erhalten kann, so sind die Abweichungen zwischen REGNAULT und den anderen Beobachtern nicht bloß auf die Temperaturkonstanz zu schieben.

In dem weiteren Intervall von 180 bis 230° liegen bloß die Messungen von REGNAULT, BATTELLI und RAMSAY vor. Die Messungen von CAILLETET und COLARDEAU beginnen erst bei 225°. Es ergab sich bei 230°:

REGNAULT 20915 , BATTELLI 20774 , RAMSAY und YOUNG 20936 mm .

---

[1] L. CAILLETET u. E. COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) **10**. 333. 1893. — [2] A. BATTELLI, Mem. Acc. Torino (2) **41**. 33. 1891; **43**. 1. 1892. — [3] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Trans. **183**. A. 107. 1892. — [4] O. KNOBLAUCH, R. LINDE u. H. KLEBE, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgeg. v. Verein deutscher Ingenieure Heft 21. 1905.

Digitized by Google

Hier stimmt der Wert von RAMSAY fast vollkommen mit dem von REGNAULT überein, während der von BATTELLI bestimmte Druck um 141 mm Hg kleiner ist als der von REGNAULT bestimmte. Die Differenz entspricht 0,65 % des REGNAULTschen Wertes. Da $^1/_{10}{}^0$ Temperaturunterschied hier einem Drucke von etwa 35 mm entspricht, so liegt auch hier die Differenz nicht bloß an der Temperaturkonstanz.

Das Intervall von 230 bis 270° haben die Messungen von BATTELLI, RAMSAY und YOUNG und CAILLETET und COLARDEAU gemeinschaftlich. Hier ist nun gerade der gegenteilige Gang zu beobachten. Während anfangs (bei 230°) die Drucke nach BATTELLI kleiner sind als die nach RAMSAY und YOUNG, sind am Ende des Intervalls umgekehrt die ersteren größer als die letzteren.

Es zeigt sich bei:

	$t = 230^0$	$t = 270^0$
BATTELLI	20774,6 mm	43368,2 mm
RAMSAY	20936 „	41101 „
BATTELLI gegen RAMSAY =	— 160,4 mm	+ 2267,2 mm

Bei der dazwischenliegenden Temperatur 250°, bei der auch der Wert von CAILLETET und COLARDEAU zur Vergleichung herangezogen werden kann, zeigt dieser sich größer als die beiden anderen

	$t = 250^0$
CAILLETET	30020 mm
BATTELLI	29951 „
RAMSAY	29734 „

Die Differenz zwischen RAMSAY und CAILLETET entspricht ca. 1 %, die zwischen RAMSAY und BATTELLI weniger als 0,4 %.

Endlich liegen in dem Intervall zwischen 270° und der kritischen Temperatur nur die Versuche von BATTELLI und die von CAILLETET und COLARDEAU vor. Hier akzentuiert sich immer mehr, daß die Zahlen von CAILLETET und COLARDEAU immer größer werden gegenüber denen von BATTELLI. Am kritischen Punkte beträgt die Differenz 5,4 Atm., was auf ca. 200 Atm. einen Unterschied von 2,7 % in den Drucken ausmacht. An der etwas verschieden beobachteten kritischen Temperatur allein kann diese Differenz nicht liegen. Denn der Unterschied der Temperaturen beträgt nur 0,7° und da dem Unterschied von 1° bei diesen Temperaturen ein Druckunterschied von ca. 1500 mm entspricht, so würden 0,7° nur etwa 1000 mm Druckunterschied geben, also etwa 0,5 % Differenz entsprechen. Die Unterschiede haben also andere Gründe. Bei den Druckmessungen von CAILLETET und COLARDEAU läßt sich nicht sagen, ob diese bei den hohen Drucken auf weniger als 2—3 % genau sind. Der, wenn auch kleine, Unterschied in den kritischen Temperaturen kann auch der CAILLETETschen Methode zur Last gelegt werden. Immerhin weichen aber die Versuche von BATTELLI auch in dem vorhergehenden Intervall von denen der anderen Beobachter ab, so daß auch in bezug auf ihre Genauigkeit innerhalb dieser Grenzen Zweifel erlaubt sind.

Es ergibt sich daraus, daß wir bei diesen hohen Temperaturen in bezug auf die Dampfspannungen des Wassers nur ziemlich roh orientiert sind und daß weitere Versuche darüber durchaus notwendig sind.

e) Spannkraft der Quecksilberdämpfe.

29. Die Frage nach den Dampfdrucken gesättigten Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen bis etwa 160° ist besonders wichtig, da in allen durch die Quecksilberluftpumpe erzeugten Vacuis der Druck des Quecksilberdampfes

Digitized by Google

herrschen muß. Die Versuche von REGNAULT[1] geben untereinander sehr abweichende Zahlen bei niederen Temperaturen und noch mehr abweichende von den Zahlen, die er aus der BIOTschen Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

berechnet hat, deren fünf Konstanten er aus den Beobachtungen bei

$t =$ 0 128 256 384 512°

zu

$P =$ 0,02 2,03 87,88 1267,30 7530,3 mm

bestimmte. Dabei ist der Wert für 0° nicht beobachtet, sondern aus dem Kurvenzug extrapoliert. Es ergeben sich so folgende Zahlen für die berechneten und die in drei Beobachtungen gemessenen Werte:

Berechnet		Beobachtet					
		I		II		III	
t	P	t	P	t	P	t	P
0	0,02	23,57	0,068	25,39	0,034	100,6	0,56
20	0,037	38,01	0,098	49,15	0,087		
40	0,0767	100,6	0,555	72,74	0,183		
70	0,2410			100,11	0,407		
100	0,7455						

Die berechneten und die in den drei Beobachtungsreihen gefundenen Zahlen weichen also schon in der ersten Dezimale voneinander ab.

30. Aus diesem Grunde hat HAGEN[2] die statische Methode für diesen Zweck etwas geändert, so daß er den Niveauunterschied zweier Barometerröhren, die ihren unteren Teil gemeinschaftlich halten, und von denen die eine dauernd auf 0°, die andere zunächst auf tieferen, dann auf höheren Temperaturen als 0° gehalten wurde, genau mittels eines Okularmikrometers in einem Fernrohre bestimmen konnte. Es wurde jedesmal der Unterschied der Drucke des Dampfes von der Temperatur t gegen den Druck bei 0° bestimmt. Aus den Versuchen bei tieferen Temperaturen ergab sich, daß der Unterschied der Drucke bei der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers und bei 0° gleich 0,015 mm ist. Nimmt man also an, daß über festem Quecksilber dem Dampfdruck 0 ist, so ist bei 0° der Druck 0,015 mm. Die Versuche bei höheren Temperaturen ergaben dann folgende Zahlen:

$t =$ 0 50° 100° 150° 200°
$P =$ 0,015 0,042 0,21 1,92 15,95

Die letzten beiden Zahlen sind nicht sicher. Bis zu 100° hat man dann, wenn man die Konstanten der BIOTschen Formel aus den fünf Beobachtungen berechnet, folgende Werte von P, die mit denen von REGNAULT zusammengestellt sind.

t	P HAGEN	P REGNAULT	t	P HAGEN	P REGNAULT
0	0,015	0,0200	60	0,055	0,1643
10	0,018	0,0268	70	0,074	0,2410
20	0,021	0,0372	80	0,102	0,3528
30	0,026	0,0530	90	0,144	0,5142
40	0,033	0,0767	100	0,21	0,7455
50	0,042	0,1120			

[1] V. REGNAULT, Expériences **2**. 506. 1862. — [2] E. HAGEN, WIED. Ann. **16**. 610. 1882.

Digitized by Google

Die HAGENschen Zahlen sind also nur die Hälfte bis ein Drittel der REGNAULTschen.

Dagegen ergab sich aus zwei Versuchen von MC LEOD[1], bei denen er die Quecksilbermenge, die bei gewöhnlicher Temperatur verdampft war, durch Wägung bestimmte, und das MARIOTTEsche Gesetz anwendete, daß bei gewöhnlicher Temperatur der Druck des Quecksilbers 0,00574 mm ist, also wieder nur etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ von den von HAGEN bestimmten.

31. Auch HERTZ[2] fand in einer interessanten Arbeit kleinere Zahlen als HAGEN bei niederen Temperaturen. Er beobachtete die Druckdifferenz des Quecksilberdampfes in zwei offenen Manometern, von denen das eine auf Zimmertemperatur, das andere auf variabler Temperatur gehalten war. Die offenen Schenkel beider Manometer kommunizierten miteinander und enthielten Luft von geringem Drucke. Die Beobachtungen zeigten meßbare Unterschiede erst bei 50°. Indem nun HERTZ die für niedere Spannungen, bei denen das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz folgt, richtige DUPRÉsche Formel

$$P = k_1 T^{1 - \frac{c-\gamma}{JR}} e^{-\frac{k_2}{T}}$$

anwendete (über ihre Herleitung s. oben p. 650), konnte er aus zwei Beobachtungen die Konstanten k_1 und k_2 bestimmen, während die übrigen Konstanten bekannt sind. Es ist c = spezifische Wärme der Flüssigkeit = 0,0332, γ = spezifische Wärme (überhitzten) Quecksilberdampfes bei konstantem Druck = 0,0179. J und R sind bekannt. Aus dieser Formel ergaben sich folgende Werte von P:

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
0	0,00019	60	0,026	120	0,779	180	9,23
10	0,00050	70	0,050	130	0,24	190	13,07
20	0,0013	80	0,093	140	1,93	200	18,25
30	0,0020	90	0,165	150	2,93	210	25,12
40	0,0063	100	0,285	160	4,38	220	34,90
50	0,013	110	0,478	170	6,41		

Die Zahlen sind also bei 0° nur der hundertste Teil von denen von HAGEN.

32. RAMSAY und YOUNG[3] bestimmten darauf die Dampfspannungen des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen indirekt durch Beobachtungen bei höheren Temperaturen und Berechnung. Sie wendeten nämlich zur Berechnung die von ihnen als gültig erwiesene Formel (s. unten) an, daß

$$R' = R + c(\tau' - \tau)$$

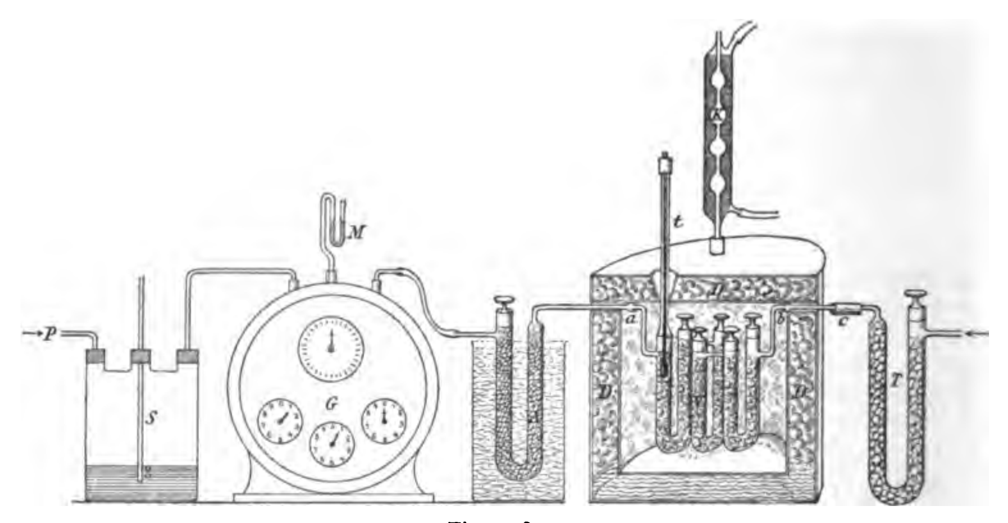
ist. Darin sind R und R' die Verhältnisse der absoluten Temperaturen T und τ bezw. T' und τ', welche einerseits Quecksilber, andererseits eine andere Substanz speziell Wasser) haben, wenn sie gleiche Drucke, nämlich das eine Mal P, das andere Mal P' haben. τ' und τ sind die betreffenden Temperaturen des Wassers und c ist eine kleine Konstante, die aus den Beobachtungen zu berechnen ist. So fanden sie für Quecksilber folgende Drucke, die mit den von HERTZ angegebenen gut übereinstimmen:

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
40	0,008	90	0,160	180	8,535
50	0,015	100	0,270	200	17,015
60	0,029	120	—	220	31,975
70	0,052	140	1,763		
80	0,092	160	4,015		

[1] MC LEOD, Rep. Brit. Ass. 1883. — [2] H. HERTZ, WIED. Ann. 17. 193. 1882. — [3] W. RAMSAY und S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49. 37. 1886.

Digitized by Google

33. Trotz dieser Übereinstimmung sind die Zahlen von RAMSAY und YOUNG doch nur berechnete, nicht direkt beobachtete, ebenso wie auch die Zahlen von HERTZ für die niedrigen Temperaturen nur extrapoliert sind. Deswegen untersuchte PFAUNDLER[1] diese Frage nochmals, wobei er eine Methode anwendete, die ihm die sehr geringen Spannungen direkt aus Messungen zu berechnen gestattete. Seine Methode beruht darauf, daß durch einen Luftstrom das verdampfende Quecksilber fortgeführt und dann absorbiert und gewogen wird. Der dazu benutzte Apparat ist in Figur 184 gezeichnet. Ein Luftstrom geht, von



Figur 184.

links her angesaugt, durch das Trockenrohr T und bestreicht das Verdampfungsgefäß V, das in einer Heizkammer D sich befindet. Dort nimmt der Luftstrom den Quecksilberdampf auf, geht dann durch das Absorptionsgefäß A, wo er das Quecksilber wieder abgibt, und passiert dann die Gasuhr G, an welcher das Volumen des durchströmenden Gases gemessen wird, zu der WULFFschen Flasche s und dem Saugapparat. Das Verdampfungsgefäß besteht aus einer Reihe verbundener Glasgefäße, in welchen mit Quecksilber getränkte Glaswolle sich befindet. Im Absorptionsgefäß ist Blattsilber. In die Wandung der Heizkammer wird der Dampf einer mit Rückflußkühler K siedenden Flüssigkeit gelassen. Bis auf $^1/_2$ % genau ergab sich aus den Messungen unter Zugrundelegung des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes:

Temperatur t	15°	56,3°	98,8°
Spannung des gesättigten Dampfes P .	0,00081	0,01801	0,26303
Nach HERTZ ergibt sich	0,00082	0,01998	0,26716
Nach HAGEN ergibt sich	0,0195	0,04854	0,200

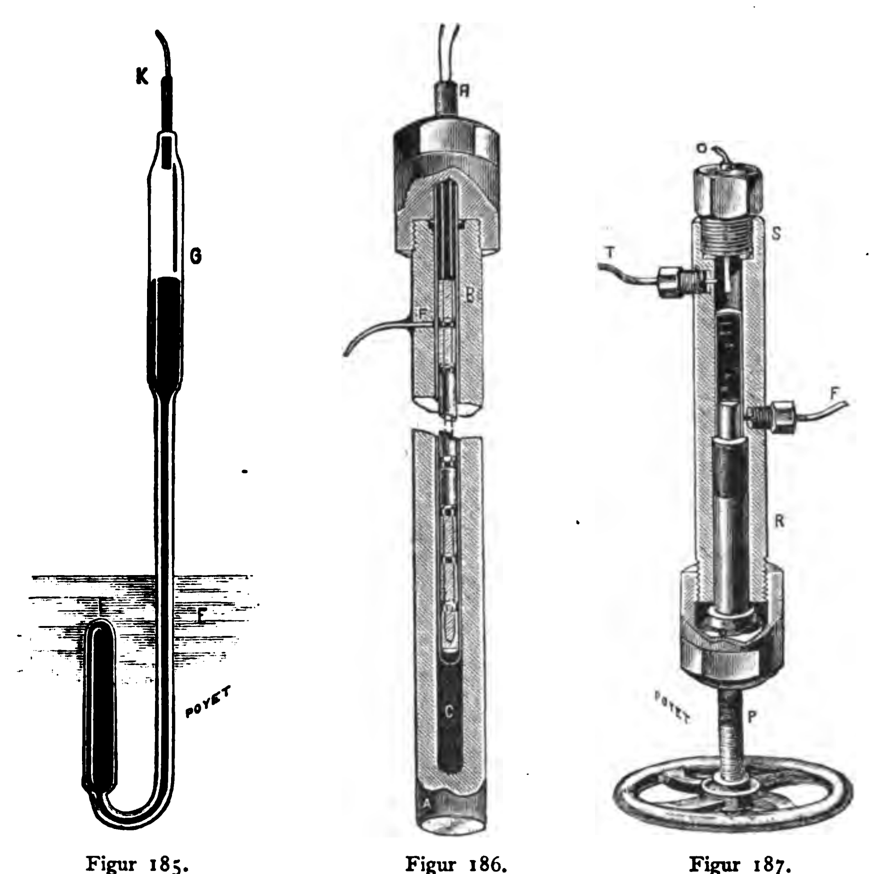
Die Beobachtungen stimmen also vortrefflich mit HERTZ' Beobachtungen und Interpolationsformel, während sie von HAGENs Zahlen merklich abweichen.

34. Die Dampfspannungen des Quecksilbers bis zu hohen Temperaturen, womöglich bis zur kritischen Temperatur haben CAILLETET, COLARDEAU und RIVIÈRE[2] zu messen unternommen. Ihr eigentlicher Apparat bestand aus Eisen und war für Gasofenheizung eingerichtet und erlaubte mit der Temperatur sehr hoch zu gehen. Indes konnte die kritische Temperatur nicht erreicht

[1] L. PFAUNDLER, WIED. Ann. **63**. 36. 1897. — [2] L. CAILLETET, E. COLARDEAU und A. RIVIÈRE, C. R. **130**. 1585. 1900.

Digitized by Google

werden, weil bei Temperaturen über 880° das Quecksilber durch das Eisen hindurchdiffundierte. Um Messungen zwischen 350 und 500° auszuführen, die zur Kontrolle der REGNAULTschen dienten, benutzten sie einen einfachen Apparat aus Glas, der in Figur 185 gezeichnet ist. Das Quecksilber befindet sich in einer umgebogenen Glasröhre, deren geschlossenes Ende *E* unter Vorsichtsmaßregeln in einem Bade von salpetersaurem Natron und Kali erhitzt wird. Die Temperatur des Bades wird thermoelektrisch gemessen. Sobald die Temperatur 350° überschreitet, bildet sich Dampf, welcher das Quecksilber in das Reservoir *G* treibt. Durch die Röhre *K* steht *G* mit einer Pumpe und einem empfindlichen



Figur 185. Figur 186. Figur 187.

Manometer in Verbindung. Man gibt so viel Druck, daß das Quecksilber in *G* an einer bestimmten Marke steht. Die Resultate stimmen mit denen REGNAULTS gut überein.

Für höhere Temperaturen wurde der eiserne Apparat konstruiert, der in Figur 186 und 187 dargestellt ist. Der Eisenzylinder *AB* (Figur 186) von 46 cm Länge und 3 cm äußerem Durchmesser (das Arbeitsrohr) enthält einen zylindrischen Hohlraum von 7 mm Durchmesser. Der ganze Zylinder ist noch von einer Schutzhülle umgeben. Er steht vertikal in einem Gasofen. Eine zweite Eisenröhre *CH*, bei *C* geschlossen, dringt in das Arbeitsrohr, wie ein Stempel. In der Röhre *CH* befindet sich ein Thermoelement Platin—Platinrhodium, dessen Drähte durch eine Reihe von Porzellanröhrchen hindurchgehen. Zwischen Arbeitsrohr und Röhre *CH* bleibt ein sehr enger ringförmiger Zwischenraum, der durch eine biegsame, sehr enge Röhre *F* aus Eisen mit dem Innern der Röhre *SK*

Digitized by Google

(Figur 187) verbunden wird. Diese hat den Zweck, das Volumen des ganzen Systems zu variieren, indem ein Stempel durch die Schraube P hinein- und herausgeschoben werden kann. Bei T ist Verbindung mit einer hydraulischen Pumpe und einem Manometer. Bei O geht ein isolierter Platindraht in die Röhre, der als Marke dient und einen elektrischen Kontakt zu einer Glocke macht. Beim Erhitzen des Quecksilbers in C bildet sich in dem unteren Teile Dampf, der das flüssige Quecksilber in den engen Zwischenraum treibt. Dessen oberer Teil bei B wird durch Wasser kalt gehalten. Da, wo das Thermoelement sich befindet, herrscht die maximale Temperatur. Wenn dort das Quecksilber verdampft, wird der Druck durch die Flüssigkeitshaut nach F und SR übertragen und man kann dort, durch Vergrößern oder Verkleinern des Volumens sich überzeugen, daß der Dampf noch gesättigt ist, da dann der Druck konstant bleibt. Oberhalb der kritischen Temperatur, die aber nicht erreicht wurde, würde der Druck mit Verkleinerung des Volumens zunehmen. Die Messungen konnten bis 880° getrieben werden, wo der Druck 162 Atmosphären betrug.

f) Das DALTONsche Gesetz der konstanten Siedepunktsdifferenzen.

35. Die Frage nach der Gültigkeit des zweiten DALTONschen Gesetzes, welches aussagt, daß verschiedene Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturdifferenzen vom Siedepunkte gleiche Dampfspannungen haben, war zwar von REGNAULT im allgemeinen verneinend beantwortet worden, das DALTONsche Gesetz war im allgemeinen als unzutreffend erkannt worden. Immerhin war dasselbe in manchen Fällen und namentlich bei kleinen Drucken bis zu 1 Atm. angenähert richtig. Die Frage, wieweit seine Gültigkeit reicht, wurde neuerdings von G. C. SCHMIDT und anderen wieder behandelt.

SCHMIDT[1] bestimmte nach der dynamischen Methode die Spannkräfte einiger Säuren, und zwar innerhalb des Druckes von 0 bis 760 mm. Die untersuchten Substanzen waren

Ameisensäure,	Normale Buttersäure,
Essigsäure,	Isobuttersäure,
Propionsäure,	Isovaleriansäure.

Sein Resultat ist, daß für diese Säuren das DALTONsche Gesetz in aller Strenge richtig ist. Um das zu untersuchen, bestimmte er für alle Säuren die Siedepunkte für bestimmte Drucke. Ist das DALTONsche Gesetz richtig, so müssen die Differenzen der Siedepunkte für je zwei Drucke bei allen Flüssigkeiten denselben Wert haben. Das zeigt sich in der Tat in der folgenden Tabelle erfüllt.

Name	Siedepunkt für den Druck von							
	10 mm	Δ	50 mm	Δ	100 mm	Δ	200 mm	Δ
Ameisensäure . . .	— 2,3	31,5	28,8	15,5	44,3	17,1	61,4	10,9
Essigsäure	17,7	30,9	48,6	15,3	63,1	66,9	80,8	10,8
Propionsäure . . .	38,9	30,9	69,8	15,3	85,1	16,9	102,0	10,7
N. Buttersäure . .	59,6	31,3	90,9	15,5	106,4	17,0	123,4	10,9
Isobuttersäure . .	51,0	31,2	82,2	15,4	97,6	17,0	114,6	10,8
Isovaleriansäure . .	70,9	31,1	102,5	15,7	118,2	17,3	135,5	11,0

[1] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. 7. 434. 1891.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Name	Siedepunkt für den Druck von								
	300 mm	Δ	400 mm	Δ	500 mm	Δ	600 mm	Δ	760 mm
Ameisensäure	72,3	8,2	80,5	6,7	87,2	5,6	92,8	7,7	100,5
Essigsäure	91,6	8,0	99,6	6,6	166,2	5,5	111,7	7,5	119,2
Propionsäure	112,7	8,1	120,3	6,5	127,3	5,5	132,8	7,5	140,3
N. Buttersäure	134,3	8,1	142,8	6,7	149,1	5,6	154,7	7,5	162,2
Isobuttersäure	125,4	8,1	133,5	6,6	146,1	5,6	145,7	7,5	153,2
Isovaleriansäure	146,5	8,2	154,7	6,7	161,4	5,7	167,1	7,6	174,7

Aber die Richtigkeit dieses Resultats wurde bestritten und gerade auch für die Fettsäuren verneint KAHLBAUM[1] die Gültigkeit des DALTONschen Gesetzes. Indes scheint mir diese Behauptung aus seinen Beobachtungen sich nicht zu bestätigen. Nur bei den höheren Säuren, bei denen die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanz jedenfalls sehr viel zu wünschen übrig läßt, sind die Differenzen größer. Ich ordne, um das zu zeigen, die Resultate von KAHLBAUM ebenso an, wie die in der vorstehenden Tabelle von SCHMIDT.

Name	10 mm	Δ	50 mm	Δ	100 mm	Δ	200 mm	Δ
Ameisensäure	— 1,0	29,5	28,5	—	—	—	—	—
Essigsäure	18,1	29,1	47,2	—	—	—	—	—
Propionsäure	41,8	29,5	71,3	14,7	86,0	16,4	102,4	10,7
N. Buttersäure	64,7	28,4	93,1	14,8	107,9	16,7	124,6	10,8
N. Valeriansäure	80,8	30,5	111,3	17,0	128,3	17,3	145,6	11,3
N. Heptylsäure	113,2	30,6	143,8	16,2	160,0	19,3	179,3	10,6
Isobuttersäure	55,0	29,4	84,4	14,6	99,0	16,9	115,9	10,2
Isokapronsäure	93,9	31,4	125,3	16,0	141,3	17,9	159,2	11,4

Name	300 mm	Δ	400 mm	Δ	500 mm	Δ	600 mm	Δ	760 mm
Ameisensäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Essigsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Propionsäure	113,1	8,0	121,1	6,5	127,6	5,4	133,0	6,9	139,9
N. Buttersäure	135,4	7,9	143,3	6,6	149,9	5,6	155,5	6,9	162,4
N. Valeriansäure	156,9	8,1	165,0	5,9	170,9	6,1	177,0	7,4	184,4
N. Heptylsäure	190,9	8,7	199,6	7,4	207,0	6,1	213,1	7,9	221,0
Isobuttersäure	126,1	8,2	134,3	6,3	140,6	5,1	145,7	7,9	153,6
Isokapronsäure	170,6	8,7	179,3	6,8	186,1	5,7	191,8	7,9	199,7

36. SCHMIDT zeigte weiter in einer folgenden Arbeit[2], daß das DALTONsche Gesetz für Alkohole nicht gültig ist. Untersucht wurden die Substanzen

Methylalkohol,	Isobutylalkohol,
Äthylalkohol,	Isoamylalkohol.
Propylalkohol,	

Die Zahlenwerte für die Dampfspannungen sind im folgenden Aufsatz angegeben. Die Differenzen Δ, die im Falle der Säuren konstant sind, zeigen hier wesentliche Unterschiede, wie folgende Zusammenstellung ergibt.

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 596. 1898. — [2] C. G. SCHMIDT, ibid. **7**. 645. 1891.

Digitized by Google

Name	Siedepunkt bei dem Drucke von									
	10 mm	Δ	100 mm	Δ	200 mm	Δ	400 mm	Δ	600 mm	Δ
Methylalkohol .	−14,6	37,2	22,6	13,6	36,2	15,1	51,3	9,7	61,0	7,3
Äthylalkohol . .	− 2,9	37,0	34,5	13,5	48,0	14,9	62,9	9,5	72,4	7,2
Propylalkohol .	13,6	37,8	51,4	13,9	65,3	15,5	80,8	10,0	90,8	7,6
Isobutylalkohol .	22,5	38,2	60,7	14,3	75,0	15,8	90,8	10,1	100,9	7,7
Isoamylalkohol .	41,0	40,2	11,2	14,9	96,1	16,8	112,9	10,9	123,8	8,3

Name	Siedepunkt bei dem Drucke von								
	800 mm	Δ	1000 mm	Δ	1200 mm	Δ	1400 mm	Δ	1600 mm
Methylalkohol .	68,8	6,0	74,8	5,0	79,3	4,5	43,8	4,0	87,8
Äthylalkohol . .	79,6	5,8	85,4	4,8	90,2	4,3	94,5	3,9	98,4
Propylalkohol .	98,4	6,2	104,6	5,3	109,9	4,6	114,5	4,2	118,7
Isobutylalkohol .	108,6	6,2	114,8	5,3	120,1	4,7	124,8	4,1	128,9
Isoamylalkohol .	132,1	6,9	139,0	5,8	146,8	5,2	150,0	4,7	154,7

37. MANGOLD[1], der eine Reihe von aromatischen Stoffen auf ihre Dampfspannungen untersuchte, und zwar nach der statischen Methode mit dem SCHMIDTschen Apparat, findet für diese das DALTONsche Gesetz nicht zutreffend, wohl aber für die drei isomeren Xylole, Ortho-, Meta- und Paraxylol.

Auch WORINGER[2] findet aus seinen Messungen an 16 Körpern, meistens aromatischen, das DALTONsche Gesetz nicht bestätigt und sucht es durch ein allgemeineres zu ersetzen. Indes ist zu bemerken, daß bei der Untersuchung organischer Körper die Reinheit der Substanzen einen außerordentlich starken Einfluß auf die Dampfspannungen besitzt. Selbst Substanzen, die von zwei verschiedenen Forschern nach allen Regeln der Chemie möglichst rein dargestellt wurden, geben noch sehr verschiedene Werte der Dampfspannungen, wie es z. B. gerade die Arbeiten von MANGOLD und WORINGER, soweit sie sich auf dieselben Substanzen beziehen, beweisen. Es bleibt daher meines Erachtens die Frage nach der Gültigkeit des DALTONschen Gesetzes wenigstens für Drucke unterhalb einer Atmosphäre noch offen.

g) Dampfspannung von Lösungen.

38. Die Eigenschaften der Lösungen sind jetzt ausschließlich Gegenstand der Untersuchung der physikalischen Chemie geworden. Sie bilden ein Hauptkapitel dieser Disziplin und sind daher auch in den Lehrbüchern derselben ausführlich behandelt. Es soll daher für dieses Handbuch der Physik genügen, die hauptsächlichsten Resultate anzuführen.

Aus der Salzlösung eines Salzes in Wasser entwickelt sich durch Verdampfung reiner Wasserdampf. Man kann eine Salzlösung als eine Mischung zweier Substanzen betrachten, von denen die eine unendlich wenig flüchtig ist (bei den in Frage kommenden Temperaturen). Es zeigte sich schon frühe[3], daß Salzlösungen einen höheren Siedepunkt besitzen als reines Wasser. Daraus folgt, daß bei gleicher Temperatur der Druck des gesättigten Wasserdampfes über einer Salzlösung kleiner ist als der Druck des gesättigten Wasserdampfes über reinem Wasser. Die Lösung eines Salzes in Wasser bewirkt also eine Verminderung des Dampfdruckes unter gleichen Verhältnissen. Messende Versuche über diese

---

[1] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) 1093. 1893. — [2] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. S. auch A. WINKELMANN, ibid. **35.** 480. 1900. B. WORINGER, ibid. **35.** 123. 1900. — [3] M. FARADAY, Ann. Chim. Phys. **20.** 324. 1820. M. GRIFFITHS, POGG. Ann. **2.** 227. 1824. LEGRAND, Ann. Chim. Phys. **59.** 423. 1835.

Digitized by Google

Druckverminderung stellten zunächst GAY-LUSSAC, PRINSEP und vor allem V. BABO[1] an, welch letzterer den Satz aufstellte, daß die relative Erniedrigung des Dampfdruckes bei einer und derselben Salzlösung für alle Temperaturen dieselbe ist, welche Aussage als BABOsches Gesetz bezeichnet wird.

39. Ausführliche Untersuchung über die Größe dieser Dampfdruckverminderung bei Lösungen verschiedener Salze und von verschiedenem Prozentgehalt hat WÜLLNER[2] angestellt. Im allgemeinen ergab sich die Dampfdruckverminderung proportional dem Prozentgehalt der Lösungen und nicht bei allen Temperaturen gleich. Aus den WÜLLNERschen Zahlen zog OSTWALD[3] den Schluß, daß, wenn man die Dampfdruckerniedrigungen bei verschiedenen Lösungen nicht bei gleichem Prozentgehalt, sondern bei gleicher Zahl von Molekülen des gleichen Körpers in derselben Wassermenge vergleicht, daß dann diese „molekularen Dampfdruckerniedrigungen" für die verschiedenen Salze nicht sehr verschieden ausfallen.

Dieser Schluß wurde von TAMMANN[4], der eine ausführliche experimentelle Untersuchung der Salzlösungen ausgeführt hatte, dahin modifiziert, daß die molekulare Dampfdruckerniedrigung bei ähnlichen Salzen nahezu denselben Wert hat. Allerdings gilt dieser Satz nur für verdünnte Lösungen. Von den folgenden Untersuchungen ist zunächst diejenige von EMDEN[5] zu erwähnen, welcher das BABOsche Gesetz für eine Reihe von Salzen bestätigt fand, für welche es WÜLLNER nicht gültig fand. Diesen Schluß konnte er dadurch ziehen, daß er zeigte: so wie die Dampfspannungen über reinem Wasser sich nach MAGNUS durch die Formel $p = a \cdot 10^{\frac{bt}{c+t}}$ darstellen lassen, so lassen sich die Dampfspannungen über einer Salzlösung durch $p' = a' \, 10^{\frac{bt}{c+t}}$ darstellen, wo also die Temperaturfunktion denselben Wert hat, wie für Wasser, so daß also p'/p, also auch $p - p'/p$ unabhängig von der Temperatur ist.

40. Eine wesentliche Klärung aller Fragen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Salze bezogen, brachten die Arbeiten von RAOULT.[6] Er untersuchte nicht wässerige Salzlösungen, sondern Lösungen von Substanzen in Äther und kam dadurch sofort zu einfachen Resultaten; nämlich:

1. Die relative Dampfdruckerniedrigung bei einer und derselben Substanz ist unabhängig von der Temperatur (Gesetz von BABO).

2. Die relative Dampfdruckerniedrigung bei einer und derselben Substanz ist dem Prozentgehalt der Lösung proportional (außer bei sehr konzentrierten Lösungen). Also ist die molekulare Dampdruckerniedrigung bei einem Salze konstant, unabhängig von der Konzentration.

3. Die molekulare Dampfdruckerniedrigung ist für alle Stoffe in demselben Lösungsmittel die gleiche.

Diesen drei Gesetzen fügte er bald[7] als viertes hinzu:

4. In verschiedenen Lösungsmitteln sind die relativen Dampfdruckerniedrigungen verschiedener Substanzen gleich, wenn die numerische Konzentration der Lösung die gleiche ist. Unter numerischer Konzentration ist verstanden das Verhältnis der Zahl der Moleküle des gelösten Körpers zur Gesamtzahl der Moleküle (Lösungsmittel + gelöster Körper).

Aus den Gesetzen 3. und 4. ergibt sich also, daß, wenn nur die numerischen Konzentrationen gleich sind, es weder auf die Natur des Lösungsmittels, noch

---

[1] A. V. BABO, Über die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen. Freiburg 1847. — [2] A. WÜLLNER, POGG. Ann. **103**. 529. 1858; **105**. 85. 1858; **110**. 564. 1860. — [3] W. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie. 2. Aufl. **1**. 703. — [4] G. TAMMANN, WIED. Ann. **24**. 523. 1885. E. PAUCHON, C. R. **89**. 752. 1879. — [5] R. EMDEN, WIED. Ann. **31**. 145. 1887. — [6] F. RAOULT, C. R. **103**. 1125. 1886. — [7] F. RAOULT, C. R. **104**. 1430. 1887; Ztschr. f. phys. Chem. **2**. 353. 1888.

Digitized by Google

auf die Natur des gelösten Körpers ankommt. In allen Fällen erhält man bei gleicher Konzentration auch die gleiche relative Dampfdruckerniedrigung.

Ist also n die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers, N die des Lösungsmittels, so ist $n/N+n$ die numerische Konzentration, wofür auch, da N sehr groß ist, einfach n/N gesetzt werden kann. Ist ferner $P-p/P$ die relative Dampdruckerniedrigung, so hängt also $P-p/P$ nur ab von $n/N+n$. Nach der mechanischen Wärmetheorie (s. oben p. 679) ist für verdünnte Lösungen direkt

$$\frac{P-p}{P}=\frac{n}{N} \quad .$$

Daraus hat man nun umgekehrt ein Mittel, wenn man die relative Dampfdruckerniedrigung mißt und wenn man das Molekulargewicht des Lösungsmittels kennt, das Molekulargewicht des gelösten Körpers zu bestimmen. Denn man findet direkt aus der Formel die Zahl der (Gramm-) Moleküle in der Lösung. Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung wird jetzt in der Chemie vielfach angewendet.[1]

41. Die Lösungen von Salzen in Wasser zeigen komplizierte Verhältnisse, sie folgen direkt den einfachen Gesetzen nicht, die RAOULT für Lösungen in anderen Flüssigkeiten aufgestellt hatte und die aus der mechanischen Wärmetheorie sich als notwendig ergeben. Die Größen $P-p/p$ sind nicht gleich $n/N+n$, sondern gleich $i(n/N+n)$, wo i zwischen 1 und 2 bei verschiedenen Salzen und Konzentrationen schwankt. Die Erklärung, die die moderne physikalische Chemie für diese Tatsache angenommen hat, ist bekanntlich die, daß bei Lösungen in Wasser die Salze eine mehr oder minder weitgehende Dissoziation erfahren, so daß die Zahl der Moleküle in der Flüssigkeit nicht diejenige ist, welche sich aus dem Molekulargewicht ergibt, sondern ein- bis zweimal so groß.

h) Veränderung der Spannung gesättigten Dampfes durch kapillare, elektrische und andere Kräfte.

42. Daß der Druck gesättigten Dampfes nur eine Funktion der Temperatur ist, ist p. 642 aus der Lehre vom thermodynamischen Potential abgeleitet worden. Die Schlußweise dabei war folgende: Eine homogene Flüssigkeit ist in ihrem Zustand vollständig bestimmt durch zwei Variable, etwa Druck p und Temperatur T. Ebenso ist ein homogener (im allgemeinen ungesättigter) Dampf durch die zwei Variablen p und T bestimmt. Soll nun Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf vorhanden sein, so muß eine Beziehung zwischen p und T obwalten. Der Dampf ist dann nicht mehr ungesättigt, sondern gesättigt und die Gleichgewichtsbedingung ist

$$\Phi(p, T)=\Psi(p, T) \quad ,$$

wo Φ und Ψ das thermodynamische Potential der Flüssigkeit bezw. des Dampfes ist. Anders geschrieben lautet die Gleichung:

$$P=f(T) \quad ,$$

wo P der Druck des gesättigten Dampfes ist. Ist aber der Zustand der Flüssigkeit nicht bloß von p und T abhängig, sondern noch von anderen Größen, z. B. von der Krümmung der Oberfläche durch Kapillaritätskräfte, so folgt, daß P außer von T auch von dieser Krümmung abhängen muß. Oder ist die Flüssigkeit noch elektrisiert, so daß ihr Zustand auch von ihrer Ladung abhängt, so muß P außer von der Temperatur noch von dieser Ladung abhängen.

[1] W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. 7. 720 ff. W. NERNST, Allgemeine Chemie. 4. Aufl.

Digitized by Google

43. Den Einfluß der Krümmung der Oberfläche, bezw. der Kapillarspannung S auf den Druck des gesättigten Dampfes hat W. THOMSON bereits 1870 erkannt und in einer Formel ausgedrückt. Ist nämlich P der Dampfdruck über einer ebenen und p der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche, so zeigte er, daß

$$P - p = \frac{S\delta}{d-\delta}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

ist, worin d und δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezw. des Dampfes, S die Oberflächenspannung, r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche sind. Bei konkaver Oberfläche (Wasser) in kapillaren Röhren ist $p < P$, bei konvexer Oberfläche (Quecksilber) ist $p > P$.

Die Formel von THOMSON wurde von WARBURG[1] und R. v. HELMHOLTZ[2] auf anderem thermodynamischen Wege, von FITZGERALD[3], STEFAN[4], GALITZINE[5] mehr auf molekulartheoretischem Wege abgeleitet.[6]

44. Umgekehrt hat CANTOR[7] theoretisch und experimentell gezeigt, daß die Temperatur, bei welcher gesättigter Dampf von gegebenem Drucke sich auf einer Fläche niederschlägt, eine andere ist, als die Sättigungstemperatur dieses Dampfes. Er bezeichnet sie als Tautemperatur. Diese kann höher sein oder niedriger als die Sättigungstemperatur. Es hängt das von der Oberflächenspannung der Fläche ab und zwar so, daß bei Flächen, auf welchen die dampfaussendende Flüssigkeit sich ausbreitet, die Tautemperatur höher ist als die Sättigungstemperatur, bei Flächen, auf denen die Flüssigkeit sich nicht ausbreitet, niedriger.

45. Ebenso hat BLONDLOT[8] und nach ihm WARBURG gezeigt, daß der Druck p über einer elektrisch geladenen Oberfläche sich von dem normalen Druck P so unterscheidet, daß

$$P - p = \frac{\delta}{d-\delta} R \quad .$$

Darin ist R der elektrische Druck an der Oberfläche, nämlich $R = 2\pi h^2$, wo h die Dichtigkeit der Elektrizität an der Oberfläche ist.

46. SCHILLER[9] bringt in Analogie mit dieser Einwirkung eines kapillaren oder elektrischen Druckes auf die verdampfende Fläche auch einen gewöhnlichen Gasdruck, der von einem beigemischten fremden Gase auf die Grenzfläche ausgeübt wird und findet, daß, durch ein solches beigemischtes Gas, das den Druck q auf die Grenzfläche ausübt, der Dampfdruck vergrößert werde, so daß

$$P - p = \frac{\delta}{d-\delta} q$$

ist. Einige Versuche, die er mit dem CAILLETETschen Apparat an Äther und Chloroform unter 115 Atmosphären Druck anstellt, scheinen die Tatsache der Vergrößerung der Dampfspannung zu beweisen.

---

[1] E. WARBURG, WIED. Ann. **28.** 394. 1886. — [2] R. v. HELMHOLTZ, ibid. **27.** 522. 1886. — [3] G. F. FITZGERALD, Phil. Mag. (5) **8.** 382. 1879. — [4] J. STEFAN, WIED. Ann. **29.** 655. 1886. — [5] B. GALITZINE, ibid. **35.** 200. 1888. — [6] Siehe auch C. F. FITZGERALD, Nature **49.** 316. 1894. A. BOCK (Progr. Gymn. Rothenburg a. T. 1896; Beibl. **20.** 861. 1896) hat interessante Bestätigungen der Formel vermittelst des Dampfstrahles erhalten. A. BACON (Phys. Review **20.** 1. 1905) gibt auch eine experimentelle Bestätigung des Einflusses der Krümmung. — [7] M. CANTOR, WIED. Ann. **56.** 492. 1895. — [8] R. BLONDLOT, Journ. de Phys. (2) **3.** 442. 1884. — [9] N. SCHILLER, WIED. Ann. **53.** 396. 1894; **60.** 755. 1897; Journ. russ. phys. chem. Ges. **29.** 7. 1897; **30.** 79. 175. 1898 (Beibl. **22.** 307. 760. 1898). S. auch W. KISTJAKOWSKI, ibid. **29.** 273. 1897; **30.** 139. 1898 (Beibl. **22.** 308. 1898; **23.** 550. 1899).

Digitized by Google

i) Dampfspannung über festen Körpern.

47. REGNAULT[1] richtete bei seinen Untersuchungen über die Dampfspannungen seine Aufmerksamkeit besonders darauf, ob der Übergang einer Flüssigkeit in den festen Zustand einen Einfluß auf den Druck des darüber stehenden Dampfes habe. Er untersuchte zu dem Zwecke die Dampfspannungen über Eis von — 32 bis 0° und von unterkühltem Wasser, ferner die Dampfspannungen von Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes von 0° an, wo Benzol fest, bis 5,32, wo es flüssig ist (der Schmelzpunkt war bei 4,45°), endlich die Dampfspannungen über festem und flüssigem Bromäthyl, das bei 9,53° schmilzt, zwischen 0 und 12,35°. Als er die Kurven des Dampfdruckes über der festen und flüssigen Substanz auftrug, konnte er durchaus keinen Unterschied merken. Die Kurven fielen in dem gemeinschaftlichen Teile zusammen und bilden sonst einen kontinuierlichen Kurvenzug. Er glaubte daher das Gesetz aussprechen zu können, daß die Erstarrung einer Flüssigkeit keinen Einfluß auf die Dampfspannung hat. Indes erhob KIRCHHOFF[2] gegen diesen Schluß auf Grund der mechanischen Wärmetheorie einen Einwand, indem er zeigte, daß die Dampfdruckkurve über der Flüssigkeit und die über dem festen Körper mindestens zwei verschiedene Tangenten bei der Schmelztemperatur haben müsse. Ob sie sonst an den Schmelzpunkten überhaupt zusammenfallen, darüber sagt seine Formel nichts aus. KIRCHHOFF zeigte auch, daß die Kurven von REGNAULT einen solchen Knick andeuten.

48. Die Frage wurde experimentell zuerst wieder aufgenommen von RAMSAY und YOUNG.[3] Sie führten an Eis und Wasser und später[4] an festem und flüssigem Benzol Messungen der Dampfspannungen aus und stellten diese durch die Formel

$$p = a + b^t \quad \text{für den flüssigen Körper}$$
$$p' = a' + b'^t \quad \text{„ „ festen „}$$

dar. Sie konnten dann die Werte von dp/dT und dp'/dT bilden, deren Differenz bis auf einen angebbaren Faktor gleich der Schmelzwärme sein mußte und es auch war.

Nach der ersten, aber vor der zweiten der erwähnten Arbeiten, machte auch W. FISCHER[5] ausführliche Versuche über Eis und Benzol und kam zu dem Schluß, daß die Dampfdruckkurve über Eis nicht identisch ist mit der über Wasser, sondern tiefer liegt und die Wasserkurve im Schmelzpunkte schneidet. Die Differenz

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dP'}{dT} ,$$

die nach KIRCHHOFFS Berechnung 0,044 mm sein soll, wurde zu 0,0465 mm gefunden.

Bei Benzol dagegen, welches ebenfalls im festen Zustand einen kleineren Dampfdruck besitzt, als im flüssigen Zustand, sollen sich die beiden Kurven nicht im Schmelzpunkte 5,3° schneiden, sondern dort noch eine Differenz von 0,44 mm haben.

Dieses Resultat ist an sich möglich, es wird ihm aber von RAMSAY und YOUNG (l. c.) widersprochen.

Diese Frage wurde für Benzol noch einmal von FERCHE[6] behandelt. Er bestimmte auch nach der statischen Methode, wie FISCHER, die Dampfdrucke

---

[1] V. REGNAULT, Exp. **2.** 751. — [2] G. KIRCHHOFF, Ges. Abh. p. 483. — [3] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Trans. **175.** 461. 1884. — [4] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. **23.** 61. 1887; s. die Kritik von R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **30.** 401. 704. 1036. 1887. — [5] W. FISCHER, WIED. Ann. **28.** 400. 1886. — [6] J. FERCHE, ibid. **44.** 268. 1891.

Digitized by Google

über festem und flüssigem Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes, den er zu 5,40 und 5,455 ermittelte und stellte die beobachteten Dampfspannungen jedesmal durch eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur dar. Der aus diesen Formeln sich ergebende Schnittpunkt war bei drei Versuchsreihen: 5,31; 5,325; 5,58; fiel also innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit mit dem beobachteten Schmelzpunkte zusammen, so daß diese Beobachtungen gegen die FISCHERsche Behauptung sprechen. Die Größe

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dP'}{dT}$$

ergab sich am Schmelzpunkte aus den Beobachtungen zu 0,524. Da diese Differenz nach KIRCHHOFF gleich Jr'/Ts ist, wo r' die Schmelzwärme, s das spezifische Volumen des Dampfes, T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes und J das mechanische Wärmeäquivalent ist, so bestimmte der Verfasser auch die Schmelzwärme des Benzols r' zu 108,13 cal. Es ergab sich so $Jr'/Ts = 0{,}541$, was mit dem Werte 0,524 für $dP/dT - dP'/dT$ genügend übereinstimmt.

49. Ausführliche und sehr genaue Messungen über die Dampfdrucke von Wasser und Eis hat JUHLIN[1] angestellt und zwar bei Eis bis zu $-50°$, bei Wasser, welches unterkühlt wurde, bis zu $-13°$. Die Dampfdrucke sind

t (C°)	Eis P (mm)	Wasser P (mm)	t (C°)	Eis P (mm)	Wasser P (mm)
− 50	0,050	—	− 13	1,532	1,744
− 40	0,121	—	− 10	1,999	2,197
− 30	0,382	—	− 5	3,068	3,203
− 20	0,806	—	0	4,602	4,618

Die Größe

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dP'}{dT}$$

ergab sich zu 0,0459 mm.[2]

Auch MARVIN[3] untersuchte die Dampfdrucke über Eis bis $-50°$.

THIESEN[4] gab einige Formeln zur Berechnung dieser Dampfdrucke an und SCHEEL berechnete aus diesen und den besten vorliegenden Beobachtungen folgende Tabelle[5]:

t (C°)	Wasser P (mm)	Eis P (mm)
− 20	0,939	0,772
− 10	2,145	1,946
− 5	2,162	3,010
0	4,581	4,581

50. Direkte Messungen des Dampfdruckes über festem Naphthalin, sowie über Kampfer hat ALLEN[6] angestellt, teils nach der statischen Methode, teils durch Wägung der durch einen Gasstrom mitgeführten Naphthalinmengen. Es ergab sich:

---

[1] J. JUHLIN, Bihang K. Svenska Ak. Handl. **17.** (I.) 72. 1892; Beibl. **18.** 736. 1894. — [2] PONSOT (C. R. **119.** 731. 791. 1897) wendet das DUPRÉ-RANKINEsche Gesetz auf die Größe $dP/dT - dP'/dT$ an. — [3] C. F. MARVIN, Extract Nr. 10 from Annual Report of the Chief Signal Officer 1891. p. 351. Washington 1892. — [4] M. THIESEN, WIED. Ann. **67.** 690. 1899. — [5] K. SCHEEL, Verh. d. physik. Ges. **5.** 287. 1903. — [6] R. W. ALLEN, Journ. Chem. Soc. **77.** 400. 413. 1900; s. auch SPERANSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 70. 1903; auch ARCTOWSKI, Ztschr. f. anorg. Chemie **7.** 167. 1894; **12.** 427. 1896.

Digitized by Google

t (C°)	Naphthalin P (mm)	Kampfer P (mm)	t (C°)	Naphthalin P (mm)	Kampfer P (mm)
0	0,022	0,06	80	7,4	9,15
20	0,080	0,15	100	18,5	—
40	0,32	0,60	120	40,2	—
60	1,83	2,55	130	61,9	—

Für eine Reihe von festen Körpern hat Stelzner[1] und ebenso Niederschulte[2] Messungen des Dampfdruckes ausgeführt und zwar nach einer dynamischen Methode. Es wurden so von Stelzner untersucht: Kampfer, Naphthalin, Benzoesäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilberjodid, Jod, arsenige Säure, Anthrachinon, Anthracen, Salicylsäure, Hydrochinon.

Kahlbaum[3] hat durch außerordentliche Luftverdünnung viele Metalle zum Destillieren schon aus schwer schmelzbaren Glasgefäßen gebracht, nämlich K, Na, Se, Te, Cd, Bi, Mg, Zn, Tl, Mn. Daß Mangan verhältnismäßig leicht flüchtig ist, hat schon Jordan[4] behauptet.

k) Direkte Messung von $\frac{dP}{dT}$.

51. Pérot[5] hat versucht, die Größe dP/dT, welche nach der mechanischen Wärmetheorie direkt in den Ausdruck für die Verdampfungswärme ϱ eingeht,

$$\varrho = T\frac{dP}{dT}(s-\sigma) \quad ,$$

direkt zu messen. Zu dem Zweck ließ er bei einem Apparat, in welchem zu den Dampfspannungen (unterhalb einer Atmosphäre) die zugehörigen Siedetemperaturen gemessen werden, langsam Luft eintreten. Dadurch erhöht sich die Siedetemperatur. In gewissen Grenzen ist, wenn $d\vartheta$ eine Zeitzunahme bedeutet, die Druckerhöhung

$$dP = k\,d\vartheta \quad ,$$

die Temperaturerhöhung

$$dT = k'\,d\vartheta \quad .$$

Mißt man also $dP/d\vartheta$ und $dT/d\vartheta$, d. h. die Größe k und k', so ergibt sich

$$\frac{dP}{dT} = \frac{k}{k'} \quad .$$

Bei seinen Versuchen mit Äther zwischen 29 und 31° war für 1 mm Druckzunahme die Zeit 84,25 Sekunden, für 0,1° Temperaturzunahme (bei 29,60°) die Zeit 196 Sekunden. Daraus ergibt sich

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1960}{84,25} = 23,3 \quad .$$

Für Temperaturen zwischen 29 und 31° war

$$\frac{dP}{dT} = 22,750 + (t - 29^{0})\,0,834 \quad .$$

Aus den Beobachtungen an Äther ergibt sich ungefähr

$$\frac{dP}{dT} = 24,0 \quad .$$

---

[1] K. Stelzner, Über den Dampfdruck fester Körper. Diss. Braunschweig, Vieweg, 1901; Beibl. **27**. 35. 1903. — [2] G. Niederschulte, Diss. Erlangen 1901. Braunschweig, Vieweg. — [3] K. W. A. Kahlbaum, Arch. de Genève **30**. 359. 1893. — [4] S. Jordan, C. R. **116**. 752. 1893. — [5] A. Pérot, ibid. **104**. 1366. 1887.

Digitized by Google

l) Verdampfungsgeschwindigkeit.

52. Wenn sich über einer verdampfenden Flüssigkeit ein geschlossener zunächst luftleerer Raum befindet, so wird dieser in sehr kurzer Zeit sich mit dem gesättigten Dampfe der Flüssigkeit füllen, und es tritt ein stationärer Zustand zwischen dem Dampfe und der Flüssigkeit ein. Die Geschwindigkeit, mit welcher dieser Zustand sich einstellt, wird abhängen von den Dimensionen des Raumes und ist durch die molekulare Geschwindigkeit bestimmt, wird also zunächst von der Ordnung der Schallgeschwindigkeit in dem Dampfe sein. Die pro Zeiteinheit in Dampf verwandelte Flüssigkeitsmenge, d. h. die Verdampfungsgeschwindigkeit, wird dabei in dieser kurzen Zeit von einem maximalen Anfangswert bis Null abnehmen. Im Zustand des Gleichgewichts ist sie Null. Wenn in dem geschlossenen Raume über der Flüssigkeit sich aber Luft oder ein anderes Gas von bestimmtem Drucke befindet, so wird die Verdampfungsgeschwindigkeit von Anfang an verlangsamt sein, da es auf die Geschwindigkeit ankommt, mit der der Dampf durch das fremde Gas diffundiert. Auch hier wird sich nach gewisser, wenn auch vielleicht langer Zeit, ein Gleichgewichtszustand einstellen, in welchem keine Flüssigkeit mehr verdampft.

Wenn dagegen oberhalb der Flüssigkeit kein begrenzter Raum vorhanden ist, sondern wenn die Flüssigkeit in die freie Atmosphäre hinein verdampft, so wird sich nicht ein solcher statischer Gleichgewichtszustand, sondern vielmehr ein stationärer Zustand herstellen, in welchem — unter sonst gleichen Umständen — pro Sekunde dieselbe Menge Flüssigkeit verdampft, während über der Flüssigkeit, wenigstens unmittelbar an der Oberfläche, der Dampf den zu der betreffenden Temperatur gehörigen Druck besitzt. Es ist dieser Fall der Grenzfall des vorigen, wenn der Raum über der Flüssigkeit unbegrenzt groß angenommen wird.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit W, d. h. die Menge der pro Sekunde in Dampfform übergehenden Flüssigkeit wurde von DALTON[1] der Größe der Flüssigkeitsoberfläche O der Differenz des zu der Temperatur gehörigen Dampfdruckes P und des augenblicklich vorhandenen Druckes p direkt und der Größe des äußeren fremden Druckes B umgekehrt proportional gesetzt, also

$$W = C \cdot \frac{O(P-p)}{B} \quad .$$

Die Konstante C hängt noch von verschiedenen Umständen ab, in ruhiger Luft ist sie eine ganz andere als in bewegter. Nach LAVAL[2] hängt sie auch von der Natur des über der Flüssigkeit stehenden Gases ab, was erklärlich ist, da sie mit dem Diffusionskoeffizienten in Zusammenhang steht.[3] Auch die Form der DALTONschen Gleichung fand LAVAL nicht bestätigt.

53. Die DALTONsche Formel bezieht sich nicht auf stationäre Verdampfung. Bei stationärer Verdampfung ist der Druck des Dampfes in verschiedener Höhe über der Flüssigkeit verschieden. Ist die Normale der Flüssigkeit die x-Achse, so setzt STEFAN[4]:

$$W = -\frac{k}{B}\frac{dP}{dx} O \quad .$$

Darin ist k der Diffusionskoeffizient des Dampfes im Gase.

---

[1] J. DALTON, GILB. Ann. **15.** 1803. — [2] E. LAVAL, Journ. de Phys. (2) **1.** 560. 1882. — [3] PHOOKAN (Ztschr. f. anorg. Chem. **5.** 69. 1893) hat gefunden, daß 0,0266 g Normalpropylalkohol 13 Sekunden zum Verdampfen brauchen in einer Atmosphäre von Methylalkoholdampf, Äther-, Chloroform-, und Perchlormethandampf, ebenso viel in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Dagegen 23 Sekunden in Luft und 28 in Kohlensäure. Er glaubt daraus schließen zu müssen, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit in einer Dampfatmosphäre konstant, dagegen in einer Gasatmosphäre von dem Gase abhängig sei. Solche Unterschiede kommen nur von der Verschiedenheit des Diffusionskoeffizienten und werden für jede verdampfende Flüssigkeit anders sein. — [4] J. STEFAN, Wien. Ber. **68.** (II) 385. 1873.

Digitized by Google

Bezeichnet man die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit verdampfende Flüssigkeitsmenge mit $v (v = W/O)$, setzt man ferner den beobachtbaren Gesamtdruck des Gases und Dampfes gleich $p (p = B + P)$, so ist

$$v = - \frac{k}{p - P} \frac{dP}{dx} \quad .$$

Für eine Flüssigkeit, die aus einer Röhre verdampft, und bei welcher h der Abstand des Flüssigkeitsniveaus von der Öffnung der Röhre ist, findet STEFAN daraus

$$v = \frac{k}{h} \log \frac{p - P''}{p - P'}$$

P'' und P' sind die Partialdrucke des Dampfes an dem freien Ende der offenen Röhre und an der Oberfläche der Flüssigkeit.

Aus der aufgestellten Gleichung für v schließt STEFAN[1] weiter, daß die Verdampfung in der Mitte einer bewegten Flüssigkeitsoberfläche rascher vor sich gehen muß, als an den von festen Wänden gebildete Grenzen. Die Gleichung führt auf dieselben Betrachtungen wie sie bei der Theorie der stationären Wärmeströmung und der Elektrostatik vorkommen. Es folgt unter anderem daraus, daß die Verdampfungsmenge für ein kreisförmiges Becken nicht der Fläche, sondern dem Radius proportional ist, eine Folgerung, welche von WINKELMANN[2] und PALLICH[3] experimentell geprüft wurde. Der letztere fand jedoch keine vollständige Gültigkeit der STEFANschen Formeln.[4]

III. Spezifisches Volumen und Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.

54. Unter dem spezifischen Volumen s eines gesättigten Dampfes versteht man das Volumen (in Kubikzentimeter), welches 1 g des gesättigten Dampfes einnimmt. Der reziproke Wert des spezifischen Volumens, $\delta = 1/s$, ist die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes (oder das spezifische Gewicht) (bezogen auf Wasser). Die Größe δ, dividiert durch das Gewicht von 1 ccm Luft oder Wasserstoff bei demselben Drucke und derselben Temperatur, wie sie der gesättigte Dampf hat, gibt die Dampfdichte l des gesättigten Dampfes (bezogen auf Luft) oder die Dampfdichte λ (bezogen auf l bezw. Wasserstoff.) Es ist also zwischen der Dichtigkeit δ und der Dampfdichte l bezw. λ des gesättigten Dampfes zu unterscheiden.

Wenn gesättigter Dampf dem MARIOTTEschen Gesetz folgen würde, so würden die spezifischen Volumina s und s' bei zwei verschiedenen Temperaturen T und T' und den zugehörigen Dampfdrucken P und P' in der Beziehung stehen, daß

$$P s = P' s'$$

ist, und ebenso würde für die Größen δ und δ' gelten

$$\frac{P}{\delta} = \frac{P'}{\delta} \quad .$$

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **83**. (II) 943. 1881. — [2] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **35**. 401. 1888. — [3] J. v. PALLICH, Wien. Ber. **106**. 384. 1897. — [4] W. TRABERT (Meteorlog. Ztschr. **13**. 261. 1896) setzt bei der Annahme des DALTONschen Gesetzes die Konstante C abhängig von der Temperatur und der Geschwindigkeit ω der Luftbewegung nach der Formel

$$C = K(1 + \alpha t) \sqrt{\omega} \quad .$$

Es wird dann also

$$v = K(1 + \alpha t) \sqrt{\omega} (P - p) \quad .$$

Die Formel stellt die Beobachtungen an Psychrometern sehr gut dar, besser als der STEFANsche Ansatz, der ja in der Tat nur für stationäre Zustände gilt.

Digitized by Google

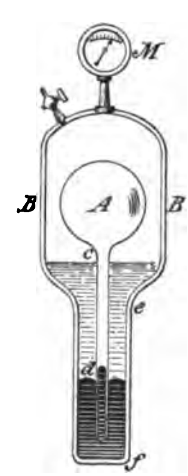
Diese Beziehung gilt aber nicht streng und zwar um so weniger, je höher der Druck des gesättigten Dampfes ist. Für Drucke unterhalb einer Atmosphäre kann man sie als gültig ansehen, bei Drucken in der Nähe des kritischen Zustands aber ist das wirkliche spezifische Volumen oft bloß der dritte bis vierte Teil des so berechneten (s. oben p. 854).

Es entsteht daher die Aufgabe, das spezifische Volumen gesättigter Dämpfe direkt zu bestimmen, insbesondere, da in der Formel der mechanischen Wärmetheorie (s. oben p. 643)

$$\varrho = T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

die Größe s direkt vorkommt. Die Schwierigkeit dabei ist, direkt den Moment der Sättigung eines Dampfes zu bestimmen. Ist das geschehen, dann braucht man bloß das Gewicht eines bestimmten Volumens Dampf, oder das Volumen eines bestimmten Gewichts des Dampfes zu messen.

55. Diese Aufgabe wurde zuerst in sehr schöner Weise von FAIRBAIRN und TATE[1] gelöst, Ihre Anordnung ist schematisch in Figur 188 gezeichnet. In eine Glaskugel A wird so viel Flüssigkeit gebracht, daß sie vollständig verdampfend den Raum ausfüllt. A taucht mit dem unteren Ende in Quecksilber. In dem Gefäß B ist ebenfalls dieselbe Flüssigkeit wie in A, speziell Wasser, aber in sehr großer Menge. Der ganze Apparat wird erhitzt. Es bildet sich in B und in A gesättigter Dampf von gleichem Drucke, der an dem Manometer M abgelesen wird. Das Niveau des Quecksilbers bei d steigt nicht. Sobald aber in A alle Flüssigkeit verdampft ist und der Dampf gerade gesättigt ist, fängt er bei weiterer Erhitzung an ungesättigt zu werden und sein Druck wird kleiner, wie der in B. Das Quecksilber bei d steigt. Man hat den Moment der Sättigung bestimmt. Kennt man nun das Volumen des Gefäßes A und kennt man die Menge der eingeführten Substanz, so ist das spezifische Volumen s, bezw. die Dichtigkeit δ sofort bestimmt. Die entsprechenden Temperaturen werden abgelesen, bezw. aus dem Drucke in M nach den Tabellen berechnet. FAIRBAIRN und TATE haben so für Wasserdampf die Größe s bestimmt. Im folgenden Aufsatz sind ihre Resultate angegeben.



Figur 188.

Versuche mit einem im Prinzip ähnlichen Apparat stellte später HERWIG[2] an, die aber abweichende Resultate ergaben und dann WÜLLNER und GROTRIAN[3], die bis zu 3 Atm. Druck kamen. Ihre Resultate an Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, Wasser, Aceton sind in dem folgenden Aufsatz angegeben. Für Wasser bestätigten sie die Versuche von FAIRBAIRN und TATE.

HERWIG hatte aus seinen Versuchen entnommen, daß das Verhältnis der Dampfdichte des gesättigten Dampfes l zur normalen Dampfdichte μ proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur sei, und daß der Proportionalitätsfaktor für alle Flüssigkeiten denselben Wert habe.

$$\frac{l}{\mu} = 0{,}0595\sqrt{T} \quad .$$

Doch zeigen die Versuche von WÜLLNER und die von SCHOOP[4], sowie auch die neueren Versuche von RAMSAY und YOUNG und BATTELLI, daß diese Relation nicht richtig ist.

---

[1] W. FAIRBAIRN u. TH. TATE, Phil. Trans. 1860. p. 188; Phil. Mag. (4) **21.** 230. 1861. — [2] H. HERWIG, POGG. Ann. **137.** 19. 1869. — [3] A. WÜLLNER u. O. GROTRIAN, WIED. Ann. **11.** 545. 1880. — [4] P. SCHOOP, WIED. Ann. **12.** 550. 1881.

Digitized by Google

56. Eine sichere Methode zur Bestimmung von s hat PÉROT[1] angegeben. Er bringt in einen Raum, der von gesättigten Dämpfen bei einer bestimmten Temperatur erfüllt ist, einen Glaskolben von bekanntem Volumen hinein (wie den bei der DUMASschen Dampfdichtebestimmung benutzten), der leer gepumpt ist, und bewirkt durch eine elektrische Vorrichtung, über die das Original nachzusehen ist, daß der Kolben in dem Raume geöffnet wird, sich mit dem gesättigten Dampfe füllt und dann wieder geschlossen wird. Durch Wägung wird das spezifische Volumen leicht gefunden. So ergab sich für

t	Wasser	
	Gewicht eines Liters Dampf	Spezifisches Volumen s
68,20	0,174 g	5747 ccm
88,60	0,395 „	2581 „
98,10	0,561 „	1782 „
	Äther	
57,90	5,933 g	168 ccm

57. CAILLETET und MATHIAS[2] bestimmten die Dichte des gesättigten Dampfes verflüssigter Gase, indem sie die Gase in einem kalibrierten Glasrohre erst verflüssigten und dann durch Nachlassen des Druckes gerade verdampften. Das Volumen, das der Dampf dann einnahm in Verbindung mit dem Gewicht des hineingebrachten Gases, gestattete sofort, die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes zu bestimmen. Ihre Versuche, die sich auf Stickoxydul, Äthylen, Kohlensäure und schweflige Säure[3] erstreckten, ergaben, daß die Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen sich durch eine Parabel darstellen ließen. Es war nämlich, wenn t die Temperatur in Celsiusgrad ist, und die Dichte δ auf Wasser von 4^0 bezogen wird:

für Stickoxydul $\delta = 0,5099 - 0,00361\,t - 0,0714\sqrt{36,4 - t}$

(t zwischen -28^0 und $+33,9^0$),

für Äthylen $\delta = 0,1929 - 0,00188\,t - 0,0346\sqrt{9,2 - t}$

(t zwischen -30^0 und $+8,9^0$),

für Kohlensäure $\delta = 0,5668 - 0,00426\,t - 0,084\sqrt{31 - t}$

(t zwischen $-29,8^0$ und $+30,2^0$).

Für schweflige Säure bestimmten sie δ zwischen den Temperaturen $+7,3$ und $154,9^0$.

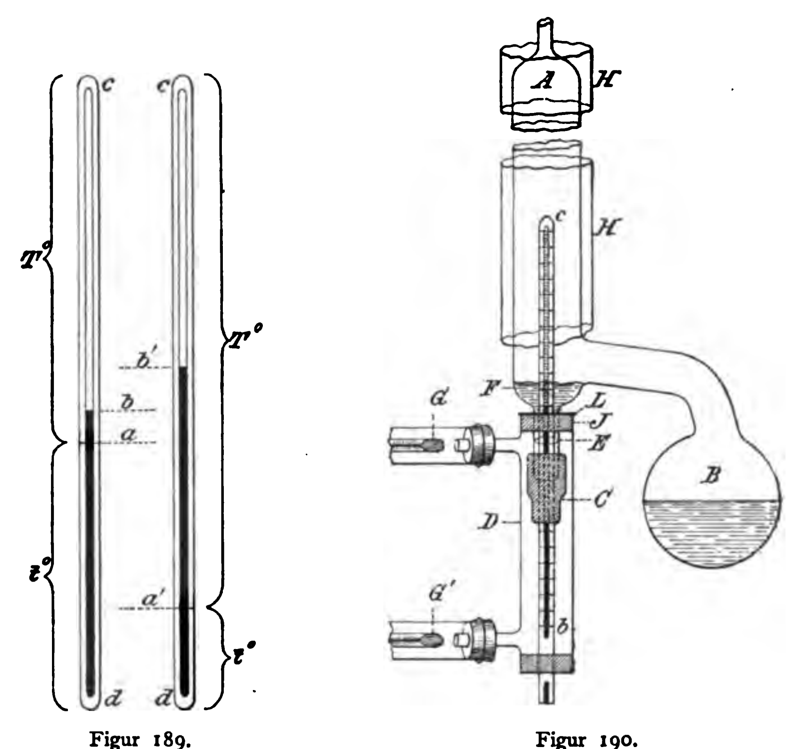
Eine ebensolche Darstellung ließ sich auf die Dichtigkeit der Flüssigkeit anwenden und aus dieser Darstellung entnahm dann MATHIAS sein Gesetz des geraden Durchmessers (oben p. 844).

58. SIDNEY YOUNG[4] hat eine einfache und hübsche Methode angegeben, um die spezifischen Volumina σ und s einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes bei tiefen und hohen Temperaturen zu messen und zwar ohne Benutzung von Quecksilber. Zu dem Zweck wird die Flüssigkeit in eine geteilte Röhre gefüllt, die oben und unten verschlossen wird. Es wird dafür gesorgt, daß der untere Teil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthält, auf einer tieferen, der obere Teil, welcher Flüssigkeit und Dampf enthält, auf einer höheren Temperatur gehalten wird und zwar so, daß bei zwei Versuchen verschieden lange Teile der

[1] A. PÉROT, C. R. **102**. 1369. 1886; s. auch Ann. chim. phys. **7**. 574. 1896. — [2] L. CAILLETET und E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) **5**. 579. 1886. — [3] L. CAILLETET und E. MATHIAS, C. R. **104**. 1563. 1887. — [4] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59**. 37. 1891. Diese Methode war schon von E. H. AMAGAT, C. R. **114**. 1093. 1892 angegeben.

Digitized by Google

Flüssigkeit die tiefe bezw. die hohe Temperatur annehmen. Es sei in Figur 189 bei dem ersten Versuch das Volumen da auf der tiefen Temperatur t und ac auf der hohen Temperatur T gehalten, beim zweiten Versuch sei da' auf t und $a'c$ auf T gehalten. Man beobachtet jedesmal den Stand der Flüssigkeit in der Röhre, mißt also die Niveaudifferenz bb', ebenso wie die Differenz der Höhen aa'.



Figur 189. Figur 190.

Das Volumen der Röhre zwischen a und a' sei α, zwischen b und b' sei es β. Ferner sei beim ersten Versuch l das Volumen der Flüssigkeit, h das des Dampfes, beim zweiten Versuch sei g' das Volumen der Flüssigkeit da', die auf t^0 gehalten sei. Setzen wir dann

$$m = \frac{g'[h(\alpha + \beta) + \beta l]}{\beta g' + h\alpha} \quad ,$$

so ist das Verhältnis des spezifischen Volumens s des gesättigten Dampfes zu dem der Flüssigkeit σ bei T^0

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{h}{m - l} \quad .$$

Kennt man also σ bei T^0, so ist s bei T^0 bekannt.

Eine zweckmäßige Abänderung der Methode hat YOUNG[1] bald darauf dadurch erreicht, daß er das Rohr mit verschiedenen Flüssigkeitsmengen füllte. Dann braucht es nicht mehr in dem Mantel verschoben zu werden.

Bei der wirklichen Ausführung kann man es natürlich nicht erreichen, daß die Temperaturen t und T direkt an einer Fläche aneinander stoßen. Es wird vielmehr eine Zwischenschicht der Flüssigkeit variable Temperatur zwischen t^0 und T^0 haben. Da dies aber bei beiden Versuchen der Fall ist, so macht das

[1] S. YOUNG, Phil. Trans. **178**. 908. 1891.

Digitized by Google

nichts im Resultat aus. Der vollständige Apparat ist in Figur 190 abgebildet. Die geteilte Röhre cb steckt mit ihrem unteren Teile in einem Zylinderrohre D, durch welches bei G' Wasser einströmt, bei G ausströmt. Der obere Teil ist mit einem Glasgefäß A umgeben, in welchem der Dampf einer bei B siedenden Flüssigkeit zirkuliert. Ein weiteres Rohr HH umgibt A zum Schutze gegen Strahlung. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeiten waren aus früheren Versuchen bekannt. Diese Methode ist auch von v. HIRSCH[1] angewendet worden, der statt eines Siedekolbens, um sicher überall gleiche Temperaturen zu erhalten, zwei, einen oben und einen unten anwendete. Die Resultate dieser Messungen sind im folgenden Aufsatz angegeben.

59. Eine weitere von G. BAUER[2] benutzte Methode, die spezifischen Volumina zu bestimmen, besteht in der Anwendung des Archimedischen Prinzips. Ein Körper von bekanntem Volumen wird in einen Raum, der von den gesättigten Dämpfen erfüllt ist, gehängt und man bestimmt seinen Gewichtsverlust durch den Auftrieb. Dadurch ergibt sich sofort die Dichte des betreffenden Dampfes. Die Methode wurde angewendet auf Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Chloroform, Alkohol, schweflige Säure allerdings nur bei Drucken innerhalb der Schwankungen des Barometerstandes und bei den niedrigen Drucken auf dem Wendelstein (620 mm) und dem Sonnblick (520 mm).

60. Die meisten Bestimmungen des spezifischen Volumens gesättigter Dämpfe über große Temperaturintervalle sind aber gemacht worden durch Anwendung der Isothermenmethode. Untersucht man nach dieser das Verhalten eines Dampfes gegenüber dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz, d. h. sucht man die Beziehungen zwischen v und P bei dem ungesättigten Dampfe, so kommt man an einen Wert von v, bei dem sich P mit wachsender Verkleinerung von v nicht ändert, die Isotherme in eine gerade, der Volumenachse parallele Linie übergeht. Das Volumen der Substanz (pro 1 g) da, wo die Kondensation bezw. Verflüssigung eintritt, ist das spezifische Volumen. Die Isothermenmethode liefert also bei der Bestimmung des Knickes der Isotherme nicht bloß die Spannung, sondern auch das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes. Diese Methode ist hauptsächlich von RAMSAY und YOUNG, von BATTELLI und von YOUNG mit seinen Mitarbeitern angewendet worden.[3]

IV. Theorie der übereinstimmenden Zustände von van der Waals.

61. In der Abhandlung über mechanische Wärmetheorie (s. p. 655) ist gezeigt worden, wie sich aus der Gleichung von VAN DER WAALS ergibt, daß übereinstimmende Zustände einer Substanz diejenigen sind, bei denen ihre reduzierten Drucke ε, ihre reduzierten Temperaturen m, ihre reduzierten Volumina n einander gleich. Die reduzierten Bestimmungsstücke waren die Verhältnisse der betreffenden Größen zu den kritischen. Es war also, wenn mit ϑ, π, φ wieder kritische (absolute) Temperatur, kritischer Druck, kritisches Volumen bezeichnet werden:

$$\varepsilon = \frac{p}{\pi} \quad , \qquad m = \frac{T}{\vartheta} \quad , \qquad n = \frac{v}{\varphi} \quad .$$

Speziell für gesättigten Dampf sei E der reduzierte Druck und ν und n das reduzierte Volumen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf. Dann ergaben sich aus der VAN DER WAALSschen Betrachtung folgende Beziehungen:

---

[1] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. **60**. 456. 837. 1899. Auch C. DIETERICI (Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie **11**. 21. 1904) benutzte diese Methode. — [2] G. BAUER, WIED. Ann. **55**. 184. 1895. — [3] Siehe die Zitate p. 915, Note 2 bis 4.

Digitized by Google

1. Die Kurve, welche die Beziehung des reduzierten gesättigten Dampfdruckes zur reduzierten Temperatur darstellt, ist für alle Flüssigkeiten dieselbe. RAMSAY und YOUNG[1] nennen diese Kurve die orthometrische Kurve. Daraus folgt: Bei gleichen reduzierten Temperaturen sind die reduzierten Drucke für alle Substanzen gleich.

2. Die reduzierten Molekularvolumina des gesättigten Dampfes ebenso wie die der Flüssigkeit sind bei gleichen reduzierten Temperaturen einander gleich für alle Substanzen.

Statt der reduzierten Temperaturen kann man auch die reduzierten Drucke in 2 einführen.[2]

62. Übrigens hat schon VAN DER WAALS[3] gezeigt, daß man auch aus der CLAUSIUSschen Form der Zustandsgleichung dieselben Schlüsse ziehen kann, und KAMMERLINGH-ONNES, der eine allgemeine Form der Zustandsgleichung aufgestellt hat, fand dieselben Schlüsse wieder. Es ist nämlich seine allgemeine Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rM)\chi\left(\frac{M}{v}\right) = RT \quad ,$$

in welcher M das Volumen der Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl und χ eine für alle Körper gleiche Funktion ist. Daß sich daraus eine Theorie der übereinstimmenden Zustände ableiten läßt, zeigte KAMMERLINGH-ONNES[4] auf folgende Weise. Es wird nämlich rM, dividiert durch das kritische Volumen φ, eine, für alle Körper gleiche Konstante C. Ebenso wird $rMR\vartheta/\alpha$ eine für alle Körper gleiche Konstante C' und $r^2M^2\pi/\alpha$ wird ebenfalls eine stets gleiche Konstante C''. Wenn man nun den reduzierten Druck ε, die reduzierte Temperatur m und das reduzierte Volumen n einführt, so wird die Zustandsgleichung

$$\left(\varepsilon + \frac{C^2}{C'^2 n^2}\right)(n - C)\chi\left(\frac{C}{rn}\right) = \frac{C'' C}{C'} m \quad ,$$

welche also auch nur Konstanten enthält, die für alle Körper gleich sind.

63. Weiter zeigte CURIE[5], daß man aus der VAN DER WAALSschen Gleichung nicht bloß dann eine allgemein gültige Gleichung bekommt, wenn man die kritischen Bestimmungsstücke als Einheiten nimmt, sondern auch, wenn man beliebige Größen p_0, v_0, T_0 als Einheit nimmt. Setzt man in der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \ , \qquad b = Bv_0 \ , \qquad a = Ap_0 v_0^2 \ , \qquad R = \frac{Cp_0 v_0}{T_0} \ ,$$

worin v_0, p_0, T_0 beliebige Volumina, Drucke, Temperaturen seien, ABC reine Zahlen sind, setzt man ferner

$$\frac{p}{p_0} = N_p \ , \qquad \frac{v}{v_0} = N_v \ , \qquad \frac{T}{T_0} = N_T \ ,$$

so wird die reduzierte Form

$$N_p = \frac{CN_T}{N_v - B} - \frac{A}{N_v^2} \quad ,$$

die also auch nur Zahlenkonstanten enthält. Die VAN DER WAALSsche Form ist ein spezieller Fall davon.

Ähnliche Betrachtungen haben NATANSON[6] und BERTHELOT[7] angestellt.

---

[1] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 237. 433. 1887. — [2] Eine analytisch-geometrische Behandlung der reduzierten Zustandsgleichung gibt H. HILTON, Phil. Mag. (6) **1.** 579; **2.** 108. 1900. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität. p. 129. — [4] H. KAMMERLINGH-ONNES, K. Ak. von Vetensch. 1881. p. 45; Beibl. **5.** 718. — [5] P. CURIE, Arch. Gen. **26.** 13. 1893. — [6] W. NATANSON, C. R. **109.** 855. 890. 1889. — [7] D. BERTHELOT, Journ. de Phys. (4) **2.** 186. 1903.

Digitized by Google

64. Prüfungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände hat schon VAN DER WAALS an dem damals bekannten Material ausgeführt (s. oben p. 657 f.).

Eine sehr interessante Bestätigung des VAN DER WAALSschen Theorems lieferten die Untersuchungen von CAILLETET und MATHIAS über die Dichtigkeiten der gesättigten Dämpfe, welche von ihnen wie oben p. 934 gezeigt, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln dargestellt wurden.

MATHIAS[1] zeigte nun, daß man diese Dichtigkeit, wenn man $T/\vartheta = m$ setzt, wo m die reduzierte Temperatur ist, durch folgende Formeln nach den Beobachtungen darstellen kann:

Kohlensäure . $\delta = 1{,}295\ (1 - m - 2 \cdot 0{,}565 \sqrt{1-m} + 0{,}5994^2)$,

Stickoxydul . . $\delta = 1{,}169\ (1 - m - 2 \cdot 0{,}562 \sqrt{1-m} + 0{,}580^2)$,

Äthylen . . . $\delta = 0{,}5305\,(1 - m - 2 \cdot 0{,}548 \sqrt{1-m} + 0{,}589^2)$.

Schweflige Säure $\delta = 1{,}4328\,(1 - m - 2 \cdot 0{,}570 \sqrt{1-m} + 5{,}079^2)$.

Die Klammergrößen erweisen sich also für alle vier Stoffe fast gleich, womit das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dichten bewiesen ist. Allgemein ist also die Dichte eines gesättigten Dampfes bei irgend einer Temperatur T, wenn $T/\vartheta = m$ gesetzt wird,

$$\delta = A(1 - m - 2 \cdot 0{,}565 \sqrt{1-m} + 0{,}579^2) \quad ,$$

oder auch[2]

$$\delta = A(m - 0{,}569 + 1{,}665 \sqrt{1-m}) \quad .$$

65. In einer sehr eleganten und einfachen Weise hat AMAGAT[3] eine Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände ausgeführt. Nach diesem Gesetz müssen die reduzierten Isothermen zweier Substanzen durchaus identisch sein. Stellt man nun von den wirklich beobachteten und gezeichneten Isothermen zweier Substanzen (entweder v als Funktion von p, oder, was charakteristischer ist, pv als Funktion von p) Glasdiapositive her, so müssen zwei solche Systeme zur vollständigen Deckung gebracht werden können, wenn man auf optischem Wege das Verhältnis der Achsen in ihnen passend verändert. Zu dem Zwecke wird das erste Netz fest mit horizontalen und vertikalen Achsen auf eine optische Bank gestellt, das zweite Netz kann um jede der Achsen oder um diese parallele Richtungen gedreht werden. Durch eine Linse von großer Brennweite zwischen beiden Netzen wird das erste Netz auf das zweite projiziert und durch ein Okular wurde die verlangte Koinzidenz beider Netze beobachtet. In der Tat gab die Beobachtung eine gute Koinzidenz der Isothermennetze von Kohlensäure, Luft und Äther einerseits und von Kohlensäure und Äthylen andererseits. Die Versuche bestätigen also hierbei gut das Gesetz der korrespondierenden Zustände. Man kann aus diesem Versuch[4], wenn für eine Substanz A die kritischen Daten genau bekannt sind, sie auch für eine Substanz B genau finden, indem man sie nur mit dem Korrespondenzverhältnis der Strecken auf jeder Achse multipliziert. So fand AMAGAT, indem er die Daten von Kohlensäure, als die am genauesten bekannten, zugrunde legte:

	krit. Temperatur	krit. Druck	krit. Dichte
Kohlensäure	31,35	72,9	0,464
Äthylen	8,8	48,5	0,212
Äther	195	36.5	0,253
Luft	−140,7	35,9	0,344

[1] E. MATHIAS, C. R. **112**. 85. 1891. — [2] Über Einwände von BATTELLI beim Äther siehe A. BATTELLI, Beibl. **20**. 190. 1896. E. MATHIAS, Nuov. Cim. (4) **9**. 327. 1899. — [3] E. H. AMAGAT, C. R. **123**. 30. 1896. — [4] E. H. AMAGAT, ibid. p. 83.

Digitized by Google

Durch das Zusammenfallen der Isothermennetze sind auch sofort Korrespondenzbeziehungen[1] zwischen anderen Größen, wie Ausdehnungskoeffizienten, Zusammendrückungskoeffizienten Verdampfungswärmen u. s. w. bestimmt.[2]

66. Eine ähnliche, aber noch einfachere Methode zur Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Temperaturen hat RAVEAU[3] angegeben.

Wenn man eine Isotherme statt mit den Drucken und Volumina selbst vielmehr mit den Logarithmen der Drucke auf der einen Achse und den Logarithmen der Drucke auf der anderen Achse konstruiert, so wird die reduzierte Isotherme des betreffenden Stoffes dadurch erhalten, daß man von den Logarithmen des Druckes eine Konstante (nämlich $\log \pi$) und von denen des Volumens ebenfalls eine Konstante (nämlich $\log \varphi$) abzieht. In der graphischen Darstellung entspricht das aber einer bloßen geradlinigen Verschiebung der Isotherme nach der Abszissen- und der Ordinatenachse. Zeichnet man so für verschiedene Stoffe die logarithmischen Isothermen (am besten auf durchscheinendes Koordinatenpapier), so müssen sie, wenn das Gesetz der korrespondierenden Zustände gilt, durch bloße translatorische Verschiebung zur Deckung kommen. Dasselbe gilt für die Dampfspannungen gesättigten Dampfes als Funktion der Temperatur. Auch hier hat man die Logarithmen der Spannungen und die Logarithmen der Temperaturen als Koordinaten zu nehmen.

67. Eine sehr ausführliche Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Temperaturen, Drucke und Volumina nahm YOUNG an dem großen Material von Beobachtungen vor, welches er teils in Verbindung mit RAMSAY, teils mit anderen

Substanz	Formel	Krit. Temp. ϑ in C°	absolut	Krit. Druck π in mm Hg	Krit. Vol. φ in ccm von 1 g	von 1 Grm.-Mol.
Fluorbenzol	C_6H_5Fl	286,55	559,55	33912	—	270,5
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	(360)	(633)	(33911)	—	305,7
Brombenzol	C_6H_5Br	(397)	(670)	(33912)	—	321,4
Jodbenzol	C_6H_5J	(448)	(721)	(33912)	—	347,9
Benzol	C_6H_6	288,5	561,5	36395	—	256,3
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	283,15	556,15	34180	—	275,6
Zinnchlorid	$SnCl_4$	318,7	591,7	28080	—	350,4
Äther	$(C_2H_5)_2O$	194,4	467,4	27060	—	281,4
Methylalkohol	CH_3OH	240,0	513,0	59760	—	118,0
Äthylalkohol	C_2H_5OH	243,1	516,1	47850	—	166,9
Propylalkohol	C_3H_7OH	263,7	536,7	38120	—	217,6
Essigsäure	$CH_3.COOH$	321,6	594,6	43400	—	170,5
Methylformiat	„	214,0	487,0	45030	2,862	171,3
Äthylformiat	$C_2H_5.COOH$	253,3	503,8	35596	3,094	228,4
Methylacetat	$CH_3.COO.CH_3$	233,7	506,7	35180	3,072	226,8
Propylformiat	$C_3H_7.COOH$	264,85	537,85	30446	3,231	283,7
Äthylacetat	$C_2H_5.COO.CH_3$	250,1	523,1	28880	3,246	285,0
Methylpropionat	$CH_3.COO\,C_2H_5$	257,4	530,4	30030	3,202	281,1
Propylacetat	$C_3H_7.COO.CH_3$	276,2	549,2	25216	3,374	343,4
Äthylpropionat	$C_2H_5.COO.C_2H_5$	272,9	549,9	25210	3,368	342,8
Methylbutyrat	$CH_3.COO.C_3H_7$	281,25	554,25	26000	3,336	338,9
Methylisobutryat	„	267,55	540,55	25750	3,315	337,3
Normales Pentan	C_5H_{12}	197,2	470,2	25100	4,303	309,2
Isopentan	„	187,8	460,8	25030	4,266	—
Hexan	C_6H_{14}	234,8	507,8	22510	4,268	366,3
Normales Heptan	C_7H_{16}	266,9	539,9	20415	4,266	425,7
Hexamethylen	C_6H_{12}	280,0	553,0	30252	3,659	306,7
Diisopropyl	C_6H_{14}	227,4	500,4	23345	4,148	356,0
Diisobutyl	C_8H_{18}	276,8	549,8	18640	4,227	480,8
Normales Oktan	„	296,2	569,2	18730	4,297	488,9

[1] E. H. AMAGAT, C. R. **124.** 547. 1897. — [2] Siehe dagegen die Betrachtungen von E. MATHIAS, Journ. de Phys. (3) **8.** 407. 1899. — [3] C. RAVEAU, ibid. (3) **6.** 432. 1897.

Digitized by Google

oder allein zusammengebracht hatte und das in den weiter unten stehenden Tabellen enthalten ist.[1] Die Substanzen, die der Prüfung unterworfen wurden, sind mit ihren kritischen Konstanten in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Werte für das kritische Volumen sind stets nach dem Durchmessergesetz von MATHIAS aus den Beobachtungen extrapoliert.

68. Um nun eine direkte Prüfung der Formel

$$E = f(m)$$

vorzunehmen, verfuhr YOUNG folgendermaßen. Er nahm eine Reihe von Werten E an, die natürlich alle zwischen 0 und 1 liegen, und entnahm aus den Beobachtungen die zu diesem Werte von E gehörigen Werte der reduzierten Temperaturen m. Falls das Gesetz der korrespondierenden Zustände gilt, müssen die so berechneten m für alle die verschiedenen Substanzen denselben Wert haben. Als Werte von E nahm er, indem er vom Fluorbenzol, der möglichst rein dargestellten und sorgfältig bis zur kritischen Temperatur untersuchten Substanz ausging, diejenigen, welche gewissen bestimmten Drucken derselben entsprechen. Zu den in der folgenden Tabelle angegebenen Werten von P (in mm Hg) für Fluorbenzol gehören nämlich die daneben stehenden Werte des reduzierten Druckes.

P (mm Hg)	E	P (mm Hg)	E	P (mm Hg)	E
20	0,000590	3000	0,08846	25000	0,73720
50	0,001474	5000	0,14744	28000	0,82580
100	0,002949	7000	0,20640	30000	0,88460
200	0,005898	10000	0,29490	32000	0,94360
400	0,01180	15000	0,44230	33000	0,97316
760	0,02241	20000	0,58980	33912	1,00000
1500	0,04423				

Für jede andere Substanz wurden aus dem bekanntem π die zu dieser Reihe von E gehörigen Drucke P berechnet, die zugehörigen absoluten Temperaturen T aus den Beobachtungen entnommen und diese durch das bekannte ϑ dividiert, gaben die zu den E gehörigen m.

69. In dieser Weise ist aus den Beobachtungen an 30 Substanzen folgende Tabelle gebildet worden.

Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,000590	0,001474	0,002949	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14744
Name der Substanz	gehören die reduzierten Temperaturen m:								
1. Fluorbenzol . .	0,4866	0,5170	0,5431	0,5723	0,6054	0,6400	0,6827	0,7334	0,7771
2. Chlorbenzol . .	0,4870	0,5172	0,5429	0,5723	0,6052	0,6402	0,6833	0,7345	0,7786
3. Brombenzol . .	0,4870	0,5169	0,5427	0,5717	0,6049	0,6403	0,6833	0,7343	0,7777
4. Jodbenzol . . .	0,4872	0,5170	0,5427	0,5717	0,6049	0,6401	0,6830	0,7337	—
5. Benzol	0,4795	0,5098	0,5359	0,5648	0,5989	0,6384	0,6765	0,7282	0,7725
6. CCl_4	0,4748	0,5053	0,5313	0,5608	0,5943	0,6293	0,6728	0,7251	0,7697
7. Zinnchlorid . .	0,4914	0,5216	0,5471	0,5763	0,6089	0,6435	0,6855	0,7357	0,7788
8. Äther	—	—	—	0,5777	0,6097	0,6444	0,6866	0,7371	0,7798

[1] S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **37.** 1. 1894 (Fluorbenzol bis Essigsäure). (Vorherige Berechnungen von S. YOUNG in Phil. Mag. (5) **33.** 153. 1892, gaben nicht die wirkliche Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Temperaturen). Ferner S. YOUNG u. L. G. THOMAS, Journ. Chem. Soc. **63.** 1191. 1893 (Ester). S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 193. 1899 (Isopentan). G. L. THOMAS u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **67.** 1071. 1895 (Normales Hexan). S. YOUNG, ibid. **71.** 446. 1897 (Normales Pentan). S. YOUNG, ibid. **73.** 675. 1898 (Normales Heptan). S. YOUNG u. E. C. FORTEY, ibid. **75.** 873. 1899 (Hexamethylen). S. YOUNG u. E. C FORTEY, ibid. **77.** 1126. 1899 (Diisopropyl und Diisobutyl). S. YOUNG, ibid. p. 1145. 1899 (Normales Oktan).

Digitized by Google

(Fortsetzung.) Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,000590	0,001474	0,002949	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14744
Name der Substanz	gehören die reduzierten Temperaturen m:								
9. Methylalkohol	0,5374	0,5685	0,5943	0,6229	0,6550	0,6882	0,7277	0,7734	0,8119
10. Äthylalkohol	0,5536	0,5863	0,6085	0,6361	0,6665	0,6981	0,7355	0,7794	0,8161
11. Propylalkohol	0,5579	0,5861	0,6101	0,6365	0,6656	0,6960	0,7326	0,7736	0,8118
12. Essigsäure	0,5164	0,5478	0,5743	0,6041	0,6372	0,6716	0,7133	0,7624	0,8031
13. Methylformiat	—	0,5189	0,5447	0,5740	0,6070	0,6413	0,6838	0,7348	0,7778
14. Äthylformiat	0,4976	0,5253	0,5513	0,5799	0,6126	0,6469	0,6878	0,7385	0,7816
15. Methylacetat	0,5021	0,5322	0,5580	0,5866	0,6192	0,6536	0,6952	0,7445	0,7867
16. Propylformiat	0,5021	0,5318	0,5576	0,5858	0,6182	0,6521	0,6935	0,7430	0,7851
17. Äthylacetat	0,5108	0,5409	0,5661	0,5945	0,6265	0,6601	0,7018	0,7504	0,7914
18. Methylpropionat	0,5080	0,5378	0,5634	0,5920	0,6243	0,6580	0,6996	0,7485	0,7898
19. Propylacetat	0,5170	0,5468	0,5718	0,5999	0,6314	0,6650	0,7059	0,7541	0,7949
20. Äthylpropionat	0,5172	0,5464	0,5716	0,5996	0,6313	0,6644	0,7052	0,7540	0,7947
21. Methylbutyrat	0,5137	0,5435	0,5687	0,5967	0,6284	0,6626	0,7037	0,7522	0,7938
22. Methylisobutyrat	0,5114	0,5412	0,5661	0,5947	0,6267	0,6601	0,7013	0,7502	0,7914
23. Isopentan	—	—	0,5366	0,5660	0,5994	0,6346	0,6777	0,7292	0,7732
24. Normales Pentan	—	—	0,5414	0,5707	0,6040	0,6396	0,6824	0,7331	0,7769
25. „ Hexan	0,4965	0,5263	0,5524	0,5814	0,6144	0,6489	0,6907	0,7406	0,7831
26. „ Heptan	—	0,5371	0,5625	0,5912	0,6237	0,6579	0,6987	0,7485	0,7904
27. Hexamethylen	—	0,5097	0,5354	0,5646	0,5985	0,6330	0,6759	0,7277	0,7714
28. Diisopropyl	—	0,5160	0,5413	0,5703	0,6039	0,6391	0,6819	0,7329	0,7764
29. Diisobutyl	0,5097	0,5388	0,5647	0,5933	0,6252	0,6593	0,7023	0,7998	0,7911
30. Normales Oktan	0,5165	0,5462	0,5714	0,5995	0,6313	0,6650	0,7060	0,7544	0,7945

(Fortsetzung.) Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,20640	0,29490	0,44230	0,58980	0,73720	0,82570	0,88460	0,94360	0,97310	1,00000
Name der Substanz	gehören die reduzierten Temperaturen m									
1. Fluorbenzol	0,8092	0,8464	0,8980	0,9288	0,9579	0,9731	0,9829	0,9919	—	
2. Chlorbenzol	0,8103	0,8466	0,9826	0,9285	0,9576	0,9722	0,9826	0,9916	—	
3. Brombenzol	0,8090	—	—	—	—	—	—	—	—	
4. Jodbenzol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5. Benzol	0,8052	0,8429	0,8906	0,9270	0,9566	0,9725	0,9824	0,9915	—	
6. CCl_4	0,8025	0,8411	0,8809	0,9260	0,9555	0,9725	0,9822	0,9917	—	
7. Zinnchlorid	0,8106	0,8463	0,8934	0,9287	0,9577	0,9732	0,9829	0,9916	—	
8. Äther	0,8113	0,8472	0,8923	0,9277	0,9573	0,9728	0,9824	0,9915	—	
9. Methylalkohol	0,8396	0,8708	0,9098	0,9381	0,9643	0,9775	0,9855	0,9929	—	
10. Äthylalkohol	0,8429	0,8738	0,9119	0,9412	0,9652	0,9775	0,9856	0,9931	—	
11. Propylalkohol	0,8384	0,8690	0,9082	0,9383	0,9637	0,9771	0,9857	0,9934	—	
12. Essigsäure	0,8322	0,8651	0,9057	0,9368	0,9626	0,9740	0,9844	0,9926	—	
13. Methylformiat	0,8101	0,8452	0,8915	0,9279	0,9574	0,9729	0,9827	0,9918	0,9960	
14. Äthylformiat	0,8125	0,8484	0,8937	0,9295	0,9585	0,9736	0,9830	0,9918	0,9961	
15. Methylacetat	0,8171	0,8530	0,8971	0,9314	0,9596	0,9742	0,9832	0,9918	0,9960	1,0000
16. Propylformiat	0,8158	0,8521	0,8975	0,9315	0,9595	0,9742	0,9836	0,9924	0,9966	
17. Äthylacetat	0,8216	0,8566	0,9007	0,9346	0,9621	0,9756	0,9844	0,9927	0,9967	
18. Methylpropionat	0,8201	0,8552	0,8996	0,9334	0,9606	0,9751	0,9839	0,9924	0,9961	
19. Propylacetat	0,8248	0,8595	0,9028	0,9357	0,9624	0,9762	0,9847	0,9925	0,9965	
20. Äthylpropionat	0,8246	0,8594	0,9027	0,9355	0,9622	0,9761	0,9846	0,9928	0,9963	
21. Methylbutyrat	0,8235	0,8584	0,9018	0,9347	0,9616	0,9755	0,9839	0,9923	0,9965	
22. Methylisobutyrat	0,8218	0,8571	0,9008	0,9342	0,9614	0,9755	0,9844	0,9926	0,9966	
23. Isopentan	0,8059	0,8434	0,8902	0,9266	0,9566	0,9721	0,9800	0,9918	0,9960	
24. Normales Pentan	0,8091	0,8460	0,8917	0,9278	0,9574	0,9727	0,9826	0,9916	0,9963	
25. „ Hexan	0,8145	0,8504	0,8955	0,9308	0,9591	0,9740	0,9833	0,9922	0,9965	
26. „ Heptan	0,8205	0,8560	0,8999	0,9335	0,9608	0,9752	0,9841	0,9923	0,9964	
27. Hexamethylen	0,8041	0,8428	0,8901	0,9267	0,9566	0,9720	0,9819	0,9914	0,9960	
28. Diisopropyl	0,8081	0,8452	0,8913	0,9277	0,9573	0,9730	0,9827	0,9915	0,9961	
29. Diisobutyl	0,8217	0,8571	0,9009	0,9340	0,9611	0,9755	0,9843	0,9926	0,9967	
30. Normales Oktan	0,8255	0,8598	0,9026	0,9352	0,9619	0,9758	0,9845	0,9926	0,9965	

Digitized by Google

Wenn das Gesetz der korrespondierenden Zustände für die untersuchten Substanzen richtig ist, so müßten die in jeder einzelnen Vertikalkolonne untereinander stehenden Zahlen einander gleich sein.

Eine Besichtigung der Tabelle zeigt nun sofort folgendes. Im großen und ganzen sind die Zahlen jeder Vertikalkolonne sehr wenig voneinander abweichend. Eine sehr angenäherte Gültigkeit des Gesetzes des korrespondierenden Zustands ist also sicher vorhanden. Bei einer schärferen Prüfung findet man aber, daß unter den Zahlen, die gleich sein sollen, doch Unterschiede vorhanden sind, die über etwaige Beobachtungsfehler weit hinausgehen.

Bevor wir dieses Resultat genauer besprechen, seien weitere Prüfungen dieses Gesetzes angeführt.

70. Ebenso wie an den Drucken der gesättigten Dämpfe kann man das Gesetz auch prüfen an den spezifischen Volumina der gesättigten Dämpfe s und σ. Bezeichnet man das reduzierte spezifische Volumen des gesättigten Dampfes mit n, das der Flüssigkeit mit ν, wo also

$$n = \frac{s}{\varphi}, \qquad \nu = \frac{\sigma}{\varphi}$$

ist, so müssen bei gleichen reduzierten Drucken E auch die Werte von n bezw. ν für alle Substanzen gleich ausfallen.

Für die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes n ist diese Prüfung in der folgenden Tabelle enthalten.

Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,000590	0,001744	0,002949	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14745
Name der Substanz	gehören die reduzierten Volumina der gesättigten Dämpfe n								
1. Fluorbenzol	—	—	—	—	—	—	55,5	28,4	17,15
2. Chlorbenzol	—	—	—	—	—	—	55,3	28,65	17,35
3. Brombenzol	—	—	—	—	—	—	54,8	28,4	17,25
4. Jodbenzol	—	—	—	—	—	—	55,1	28,45	—
5. Benzol	—	—	—	—	—	—	54,4	28,2	17.25
6. CCl_4	—	—	—	—	—	—	52,8	27,4	16,75
7. Zinnchlorid	—	—	—	—	—	—	54,6	28,1	16,95
8. Äther	—	—	—	—	192	105	55,2	28,3	17,1
9. Methylalkohol	—	—	891	463	239	130	67,3	34,2	20,4
10. Äthylalkohol	—	—	825	429	223	121	62,9	32,1	19,3
11. Propylalkohol	—	—	—	—	221	119	61,6	31,1	19,6
12. Essigsäure	2290	1010	549	298	127	90,3	48,5	25,5	15,7
13. Methylformiat	—	—	—	—	—	—	58,30	29,35	17,85
14. Äthylformiat	—	—	—	—	—	—	57,90	29,60	17,70
15. Methylacetat	—	—	—	—	—	—	59,20	30,20	18,15
16. Propylformiat	—	—	—	—	—	—	56,90	29,40	17.80
17. Äthylacetat	—	—	—	—	—	—	58,96	30,30	18,20
18. Methylpropionat	—	—	—	—	—	—	57,96	29,60	17,90
19. Propylacetat	—	—	—	—	—	—	59,10	29,75	18,45
20. Äthylpropionat	—	—	—	—	—	—	59,45	30,05	18.00
21. Methylbutyrat	—	—	—	—	—	—	56,96	29,50	17,95
22. Methylisobutyrat	—	—	—	—	—	—	56,90	29,20	17,40
23. Isopentan	—	—	—	—	—	101,6	53,3	27,7	16,9
24. Normales Pentan	—	—	—	—	—	—	54,4	28,4	17,0
25. „ Hexan	—	—	—	—	—	105,4	55,9	29,1	17,6
26. „ Heptan	—	—	—	—	—	109,6	58,2	29,5	17.8
27. Hexamethylen	—	—	—	—	—	—	54,8	27,7	17,0
28. Diisopropyl	—	—	—	—	—	—	55,5	28,4	17,1
29. Diisobutyl	—	—	—	—	—	—	56,0	28,2	17.3
30. Normales Oktan	—	—	—	—	—	—	56,1	29,3	17,9

Digitized by Google

(Fortsetzung.) Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,20640	0,29440	0,44230	0,58980	0,73720	0,82570	0,88460	0,94360	0,97310	1,00000
Name der Substanz	gehören die reduzierten Volumina der gesättigten Dämpfe n									
1. Fluorbenzol	12,2	8,37	5,35	3,73	2,71	2,22	1,91	1,63	—	
2. Chlorbenzol	12,35	8,43	—	—	—	—	—	—	—	
3. Brombenzol	12,30	—	—	—	—	—	—	—	—	
4. Jodbenzol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5. Benzol	12,35	8,49	5,35	3,72	2,69	2,20	1,91	—	—	
6. CCl_4	11,95	8,19	5,23	3,67	2,66	2,17	1,88	1,62	—	
7. Zinnchlorid	12,1	8,41	5,25	3,64	—	—	—	—	—	
8. Äther	12,15	8,38	5,36	3,74	2,70	2,21	1,93	1,61	—	
9. Methylalkohol	14,4	9,82	6,17	4,23	2,98	2,40	2,08	1,76	—	
10. Äthylalkohol	13,65	9,33	5,76	3,90	2,80	2,31	1,99	1,65	—	
11. Propylalkohol	13,15	9,01	5,52	3,84	2,73	2,35	1,96	1,69	—	
12. Essigsäure	11,3	7,91	5,16	3,68	2,68	2,26	1,91	1,62	—	
13. Methylformiat	12,60	8,67	5,48	3,79	2,75	2,23	1,905	1,595	1,410	
14. Äthylformiat	12,65	8,64	5,48	3,81	2,73	2,22	1,930	1,625	1,445	
15. Methylacetat	12,95	8,86	5,57	3,85	2,76	2,26	1,95	1,645	1,445	1,00
16. Propylformiat	12,65	8,66	5,47	3,83	2,76	2,24	1,925	1,605	—	
17. Äthylacetat	12,80	8,77	5,53	3,82	2,74	2,23	1,92	1,605	1,415	
18. Methylpropionat	12,70	8,68	5,53	3,85	2,78	2,25	1,94	1,62	1,43	
19. Propylacetat	13,10	8,92	5,575	3,835	2,76	2,25	1,935	1,625	1,445	
20. Äthylpropionat	12,80	8,72	5,50	3,78	2,73	2,23	1,93	1,62	1,41	
21. Methylbutyrat	12,70	8,67	5,46	3,81	2,76	2,28	1,96	1,625	1,41	
22. Methylisobutyrat	12,50	8,56	5,41	3,73	2,69	2,21	1,91	1,61	1,415	
23. Isopentan	12,0	8,29	5,27	3,69	2,65	2,19	1,89	1,58	1,39	
24. Normales Pentan	12,1	8,35	5,27	3,68	2,68	2,21	1,90	1,59	1,40	
25. „ Hexan	12,4	8,48	5,36	3,73	2,69	2,22	1,92	1,60	1,41	
26. „ Heptan	12,7	8,76	5,53	3,82	2,75	2,26	1,95	1,62	1,44	
27. Hexamethylen	12,1	8,25	5,28	3,68	2,68	2,22	1,91	1,59	1,41	
28. Diisopropyl	12,2	8,37	5,30	3,69	2,69	2,21	1,91	1,61	1,42	
29. Diisobutyl	12,4	8,50	5,37	3,77	2,73	2,22	1,92	1,61	1,40	
30. Normales Oktan	12,7	8,67	5,43	3,79	2,73	2,23	—	—	—	

71. Endlich ist dieselbe Prüfung für die spezifischen Volumina der Flüssigkeit σ in folgender Tabelle gegeben.

Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,000590	0,001474	0,002949	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14744
Name der Substanz	gehören die reduzierten Volumina der Flüssigkeit ν:								
1. Fluorbenzol	0,3381	0,3449	0,3508	0,3575	0,3661	0,3755	0,3885	0,4067	0,4250
2. Chlorbenzol	0,3366	0,3431	0,3488	0,3537	0,3641	0,3737	0,3867	0,4046	0,4228
3. Brombenzol	0,3366	0,3424	0,3482	0,3551	0,3635	0,3732	0,3862	0,4041	0,4222
4. Jodbenzol	0,3357	0,3421	0,3480	0,3550	0,3635	0,3732	0,3863	0,4042	—
5. Benzol	0,3359	0,3428	0,3489	0,3560	0,3648	0,3742	0,3870	0,4053	0,4233
6. CCl_4	—	0,3444	0,3505	0,3574	0,3660	0,3756	0,3889	0,4072	0,4251
7. Zinnchlorid	0,3314	0,3387	0,3447	0,3519	0,3611	0,3705	0,3830	0,4021	0,4199
8. Äther	—	—	—	—	0,3631	0,3729	0,3859	0,4033	0,4209
9. Methylalkohol	—	0,3413	0,3455	0,3522	0,3596	0,3680	0,3793	0,3949	0,4104
10. Äthylalkohol	0,3457	0,3515	0,3565	0,3616	0,3598	0,3781	0,3893	0,4047	0,4223
11. Propylalkohol	0,3446	0.3501	0,3552	0,3610	0,3679	0,3759	0,3870	0,4028	0,4093
12. Essigsäure	0,3393	0,3460	0,3523	0,3597	0,3686	0.3788	0,3924	0,4106	0.4284
13. Methylformiat	—	—	—	0,3511	0,3600	0,3695	0,3826	0,4007	0,4189
14. Äthylformiat	—	—	0,3442	0,3512	0,3598	0,3696	0,3825	0,4004	0,4184
15. Methylacetat	—	—	0,3438	0,3506	0,3591	0,3688	0,3816	0,3992	0,4176
16. Propylformiat	—	0,3387	0,3447	0,3516	0,3601	0,3698	0,3830	0,4010	0,4193
17. Äthylacetat	—	0,3376	0,3435	0,3506	0,3592	0,3691	0,3825	0,4006	0,4184
18. Methylpropionat	—	0,3379	0,3439	0,3508	0,3593	0,3691	0,3825	0,4006	0,4187
19. Propylacetat	0,3299	0,3366	0,3428	0,3496	0,3581	0,3680	0,3814	0,3994	0,4176

Digitized by Google

(Fortsetzung.) Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,000590	0,001474	0,002949	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14744
Name der Substanz	gehören die reduzierten Volumina der Flüssigkeit ν:								
20. Äthylpropionat .	0,3290	0,3358	0,3419	0,3490	0,3576	0,3674	0,3807	0,3996	0,4180
21. Methylbutyrat .	0,3310	0,3377	0,3437	0,3508	0,3592	0,3690	0,3823	0,4005	0,4188
22. Methylisobutyrat .	0,3324	0,3392	0,3451	0,3523	0,3608	0,3704	0,3836	0,4021	0,4205
23. Isopentan . . .	—	—	0,3494	0,3563	0,3685	0,3786	0,3910	0,4086	0,4263
24. Normales Pentan	—	—	—	—	0,3662	0,3756	0,3886	0,4063	0,4245
25. „ Hexan .	—	—	—	—	0,3649	0,3746	0,3876	0,4053	0,4234
26. „ Heptan	—	0,3416	0,3475	0,3545	0,3631	0,3727	0,3853	0,4035	0,4219
27. Hexamethylen .	—	0,3466	0,3526	0,3597	0,3684	0,3777	0,3907	0,4088	0,4268
28. Diisopropyl . .	—	—	—	0,3606	0,3690	0,3786	0,3912	0,4094	0,4272
29. Diisobutyl . . .	0,3360	0,3426	0,3487	0,3558	0,3641	0,3736	0,3864	0,4046	0,4227
30. Normales Oktan .	0,3317	0,3383	0,3443	0,3513	0,3597	0,3693	0,3826	0,4006	0,4186

(Fortsetzung.) Zu den reduzierten Drucken:

$E =$	0,20640	0,29490	0,44230	0,58980	0,73720	0,82570	0,88460	0,94360	0,97310	1,00000
Name der Substanz	gehören die reduzierten Volumina der Flüssigkeit ν:									
1. Fluorbenzol . .	0,4404	0,4622	0,4977	0,5363	0,5955	0,6266	0,6631	0,7134	—	
2. Chlorbenzol . .	0,4386	0,4603	—	—	—	—	—	—	—	
3. Brombenzol . .	0,4380	—	—	—	—	—	—	—	—	
4. Jodbenzol . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5. Benzol	0,4389	0,4602	0,4960	0,5353	0,5845	0,6250	0,6613	0,7113	—	
6. CCl_4	0,4402	0,4603	0,4983	0,5377	0,5874	0,6297	0,6654	0,7121	—	
7. Zinnchlorid . .	0,4356	0,4575	0,4948	0,5346	—	—	—	—	—	
8. Äther	0,4368	0,4596	0,4948	0,5324	0,5833	0,6261	0,6628	0,7171	—	
9. Methylalkohol .	0,4243	0,4438	0,4760	0,5131	0,5601	0,6010	0,6359	0,6906	—	
10. Äthylalkohol . .	0,4367	0,4563	0,4891	0,5286	0,5772	0,6147	0,6537	0,7070	—	
11. Propylalkohol .	0,4340	0,4550	0,4897	0,5280	0,5775	0,6177	0,6550	0,7077	—	
12. Essigsäure . . .	0,4439	0,4655	0,5003	0,5387	0,5871	0,6302	0,6651	0,7144	—	
13. Methylformiat .	0,4346	0,4559	0,4919	0,5327	0,5820	0,6237	0,6628	0,7195	0,7694	
14. Äthylformiat . .	0,4340	0,4557	0,4914	0,5312	0,5810	0,6228	0,6626	0,7171	0,7627	
15. Methylacetat . .	0,4334	0,4552	0,4912	0,5305	0,5800	0,6208	0,6585	0,7099	0,7597	1,0000
16. Propylformiat . .	0,4350	0,4566	0,4937	0,5323	0,5814	0,6218	0,6595	0,7141	—	
17. Äthylacetat . .	0,4345	0,4564	0,4925	0,5323	0,5825	0,6242	0,6633	0,7204	0,7698	
18. Methylpropionat .	0,4345	0,4563	0,4917	0,5309	0,5805	0,6223	0,6590	0,7158	0,7628	
19. Propylacetat . .	0,4336	0,4555	0,4921	0,5335	0,5821	0,6216	0,6593	0,7137	0,7577	
20. Äthylpropionat .	0,4339	0,4558	0,4921	0,5330	0,5826	0,6246	0,6609	0,7176	—	
21. Methylbutyrat .	0,4346	0,4563	0,4926	0,5325	0,5807	0,6200	0,6559	0,7132	0,7628	
22. Methylisobutyrat .	0,4364	0,4583	0,4940	0,5354	0,5855	0,6254	0,6620	0,7163	0,7693	
23. Isopentan . . .	0,4421	0,4636	0,4989	0,5388	0,5884	0,6275	0,6656	0,7232	0,7755	
24. Normales Pentan	0,4401	0,4614	0,4976	0,5380	0,5872	0,6268	0,6637	0,7200	0,7727	
25. „ Hexan .	0,4393	0,4611	0,4964	0,5357	0,5851	0,6285	0,6612	0,7184	0,7706	
26. „ Heptan	0,4374	0,4587	0,4941	0,5336	0,5830	0,6230	0,6598	0,7159	0,7646	
27. Hexamethylen .	0,4424	0,4648	0,4997	0,5385	0,5873	0,6252	0,6625	0,7201	0,7693	
28. Diisopropyl . .	0,4427	0,4637	0,4990	0,5383	0,5865	0,6269	0,6652	0,7185	0,7691	
29. Diisobutyl . . .	0,4384	0,4602	0,4962	0,5353	0,5837	0,6239	0,6613	0,7168	—	
30. Normales Oktan .	0,4345	0,4560	0,4932	0,5324	0,5818	0,6243	—	—	—	

72. Die Frage, ob das reichhaltige Material, das von Young zur Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände beigebracht wurde, und das man noch durch die Beobachtungen von Amagat und Batteili ergänzen kann, dieses Gesetz bestätigt, ist, wie erwähnt, zunächst dahin zu beantworten, daß im großen und ganzen dieses Gesetz eine unleugbare Bestätigung erhält, daß es aber ein genauer Ausdruck der Tatsachen nicht zu sein scheint. Denn wenn auch die zu korrespondierenden Drucken gehörigen Werte der korrespondierenden Temperaturen und Volumina stets nahe übereinstimmende Werte haben, so sind doch

Digitized by Google

unzweifelhafte Unterschiede bei den einzelnen Stoffen vorhanden. Zunächst konnte man vermuten, daß diese Unterschiede daher rühren, daß die kritischen Konstanten nicht genau genug bestimmt sind. Indes ist diese Vermutung von Frau K. MEYER[1] widerlegt worden, indem sie dies Gesetz ohne Zuhilfenahme der kritischen Konstanten geprüft hat und auch dann keine vollkommene Übereinstimmung fand.

Eine kritische Untersuchung der Beobachtungen, in bezug auf die möglichen Fehler, ergab, daß diese zwar nicht unbedeutend sind, daß aber die Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände größer sind, als die möglichen Beobachtungsfehler.

Wenn dieses Resultat als sichergestellt betrachtet werden kann, so kann man nun versuchen, die unläugbar vorhandenen Gesetzmäßigkeiten durch eine Modifikation des Gesetzes schärfer herauszubringen. Sicher ist, daß bei einer großen Anzahl von Substanzen, namentlich von ähnlichen Substanzen wie die Fettsäureester einerseits, die Kohlenwasserstoffe andererseits das Gesetz Stich hält, daß aber von Klasse zu Klasse größere Abweichungen auftreten.

K. MEYER versuchte daher durch Einführung neuer spezifischer Körperkonstanten das Gesetz zu erweitern. Sie führte dann als korrespondierende Zustände von Stoffen solche ein, für welche

$$\frac{\vartheta - T}{K}, \quad \frac{\pi - P}{F}, \quad \frac{\varphi - S}{Q}$$

zusammenfallen, wo ϑ, π, φ kritische Temperatur, Druck, Volumen sind, während K, F, Q für jede Substanz besondere Werte haben. In bezug auf die Konstante F ergab sich aus den Beobachtungen, daß sie für alle Substanzen gleich dem kritischen Druck selbst gesetzt werden kann, so daß also korrespondierende Drucke solche sind, für welche

$$\frac{\pi - P}{\pi} = 1 - \frac{P}{\pi}$$

denselben Wert, d. h. sie sind die gewöhnlichen korrespondierenden Drucke. Dagegen weichen die aus dem Beobachtungsmaterial berechneten Werte von K und Q zum Teil erheblich ab von ϑ bezw. φ für die einzelnen Konstanten. Z. B. war für Äthylalkohol $K = 429{,}54$, während $\vartheta = 516{,}1$ ist. Für andere war der Unterschied sehr gering, z. B. Jodbenzol $K = 721{,}1$, $\vartheta = 721$. Es zeigte sich, daß man durch Einführung solcher, für jeden Stoff charakteristischen Konstanten K und Q eine viel bessere, nahezu vollkommene Übereinstimmung der Kurven zustande bringt, mit Ausnahme der Alkohole, Essigsäure und des Wassers, bei denen vermutlich Polymerisation eintritt. Die Zustandsgleichung müßte dann fünf Konstanten, α, β, a, b, c enthalten, von denen α und β in der Form vorkommen, daß

$$f(p,\ v + \alpha,\ T + \beta,\ a\,b\,c) = 0$$

diese Gleichung wäre.

Ähnliche Beobachtungen hat D. BERTHELOT[2] angestellt, und kommt zu gleichen Schlüssen.

Da indes auch hier bei den Alkoholen, bei der Essigsäure und dem Wasser eine vollständige Darstellung der Beobachtungen trotz der Einführung zweier neuer Konstanten nicht erreicht wird, so scheint dieses Auskunftsmittel nicht genügend. Offenbar spielt bei allen untersuchten Substanzen die Tatsache eine Rolle, daß die Moleküle bei hohen Drucken nicht mehr einfache, sondern zwei-, dreifache u.s.w.

---

[1] KIRSTINE MEYER, geb. BJERRUM, Schriften d. kgl. dän. Akad. d. Wissensch. 6. Reihe. Mathem. naturw. Abt. **9.** 3. Ein Auszug daraus in Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 1. 1900. — [2] D. BERTHELOT, C. R. **131.** 175. 1900.

Digitized by Google

sind. Auf diesen Umstand, der aus den unten angeführten Berechnungen von BATTELLI direkt hervorgeht, nimmt die VAN DER WAALSsche Formel, aus der das Gesetz der korrespondierenden Zustände zunächst folgt, keine Rücksicht.

Eine Beachtung dieser Umstände könnte vielleicht die merkwürdigen Bestätigungen und Nichtbestätigungen des Gesetzes der korrespondierenden Zustände erklären.

HAPPEL[1] findet, daß die einatomigen Gase Argon, Krypton, Xenon nach den Beobachtungen von RAMSAY und TRAVERS nicht mit Äther, Benzol und ähnlichen Körpern korrespondieren und daß auch Quecksilber, soweit man bei den vorliegenden, nicht bis zum kritischen Punkt reichenden Beobachtungen etwas aussagen kann, nicht mit Äther, wohl aber mit Xenon, Krypton, Argon korrespondiert. Die reduzierten Isothermen der einen Gruppe weichen sehr erheblich von denen der anderen Gruppe ab. Er schließt daraus, daß das Gesetz der korrespondierenden Zustände nicht für alle Stoffe zugleich, sondern für ähnliche Gruppen von Körpern gelte.[2]

73. Aus der empirischen Dampfspannungsformel, die VAN DER WAALS aufgestellt hat (s. unten Nr. 89):

$$\log \pi - \log P = f\frac{\vartheta}{T} - f \quad ,$$

worin π und ϑ kritischer Druck und kritische Temperatur sind, ergibt sich, daß, wenn die Theorie der übereinstimmenden Zustände richtig ist, f für alle Substanzen denselben Zahlenwert haben muß, der in der Nähe von 3 liegt. Schon VAN DER WAALS hat das an einigen Beobachtungen geprüft. Eine ausführlichere Berechnung von f aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial machte GUYE.[3] Für eine Reihe von Flüssigkeiten erhielt er für f folgende Mittelzahlen:

Benzol	2,89	Propylformiat	3,04
Chlorbenzol	2,95	Methylacetat	3,07
Tetrachlorkohlenstoff	2,81	Propylacetat	3,22
Äthyläther	3,00	Methylpropionat	3,13
Methylformiat	3,26	Äthylpropionat	3,22
Fluorbenzol	2,99	Methylisobutyrat	3,15
Zinntetrachlorür	3,01	Methylbutyrat	3,25
Äthylformiat	3,00		
Allgemeines Mittel			3,06

Dagegen ist für die Alkohole, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, ferner für Essigsäure und Wasser f größer als 3,2. Übrigens reicht die empirische Dampfspannungsformel nicht zur Darstellung der Beobachtungen aus.

V. Andere Beziehungen zwischen Dampfdrucken und Temperaturen bei verschiedenen Substanzen.

74. Der erste Versuch, eine Beziehung zwischen verschiedenen Flüssigkeiten in bezug auf ihre Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken aufzustellen, rührt, wie oben (p. 904) erwähnt, von DALTON her. Sein Gesetz hat, wie oben (p. 922) gezeigt, in manchen Fällen angenäherte Gültigkeit. Es sagt aus: wenn für einen Stoff A die normale Siedetemperatur ϑ', für einen anderen Stoff B

[1] H. HAPPEL, DRUDEs Ann. **13.** 340. 1904. — [2] Die reduzierte GIBBSsche Fläche behandelt H. KAMMERLINGH-ONNES, Commun. Phys. Lab. Leiden **66.** 13 pp. 1901. Andere Prüfungen des Gesetzes der korrespondierenden Zustände s. A. GIAMMARRO, Nuov. Cim. (5) **5.** 377. 1904. K. SCHAPOSCHNIKOW, Ztschr. f. phys. Chem. **51.** 542. 1905. — [3] PH. A. GUYE, Arch. de Genève **31.** 463. 1894.

Digitized by Google

aber t' ist, und wenn bei einem anderen für beide gleichem Drucke ϑ und t die Siedetemperaturen sind, so ist nach DALTON

$$\vartheta - \vartheta' = t - t' \quad , \qquad \text{also} \quad \frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = 1$$

für alle Flüssigkeiten. Für homologe Säuren z. B. gilt dieses Gesetz bei Drucken, die über eine Atmosphäre nicht hinausgehen. Allgemein ist es unrichtig.

75. Eine Verallgemeinerung des DALTONschen Gesetzes ist das Gesetz von DÜHRING[1], welches aussagt, daß für zwei solche Flüssigkeiten A und B die Differenzen $\vartheta - \vartheta'$ und $t - t'$ nicht gleich sind, sondern daß die eine ein Vielfaches von der anderen ist, welches nur von der Natur von A und B abhängt. Es ist also

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = q \quad ,$$

wo q eine Konstante ist, die spezifischer Faktor genannt wird. Nimmt man als Substanz B Wasser an, so wird, da $t' = 100$ ist,

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - 100} = q \quad .$$

DÜHRING hat für eine große Reihe von Substanzen die Größen q bezogen auf Wasser als Einheit berechnet. Sie bewegen sich zwischen 0,522 (bei Kohlensäure) bis zu 2,292 (bei Schwefel). Das Gesetz von DÜHRING hat vielfache Anfechtungen gefunden.[2] Es scheint aber in vielen Fällen einen einfachen und genügenden Ausdruck der Tatsachen zu geben. Eine sehr gute Bestätigung des DÜHRINGschen Gesetzes erhielt MANGOLD[3] bei seinen Messungen über die Dampfspannungen aromatischer Körper.

76. Eine allgemeinere und sich vielfach bestätigende Beziehung zwischen den Siedetemperaturen haben RAMSAY und YOUNG[4] gefunden. Sind T_A und T_A' für einen Stoff A die absoluten Siedetemperaturen bei zwei verschiedenen Drucken P und P' und sind bei denselben Drucken für einen Stoff B die Siedetemperaturen T_B und T_B' und bezeichnet man das Verhältnis T_A/T_B mit R, und T_A'/T_B' mit R', so ist

$$R' = R + c(T_B' - T_B) \quad .$$

Die Größen $R' - R$ wachsen also proportional der Temperaturdifferenz bei dem Normalkörper $T_B' - T_B$. Die Größe c ist im allgemeinen sehr klein. Die Größe c wird gleich Null bei Chlorbenzol und Brombenzol, bei den 28 von SCHUMANN untersuchten Estern und auch bei den von MANGOLD[5] untersuchten aromatischen Körpern. Dann wird also

$$R' = R \quad , \qquad \text{d. h.} \quad \frac{T_A'}{T_B'} = \frac{T_A}{T_B} \quad ,$$

also auch

$$\frac{T_A' - T_A}{T_B' - T_B} = \frac{T_A}{T_B} = q \quad .$$

In diesem Falle erhält man also das DÜHRINGsche Gesetz. Das RAMSAY-

[1] U. DÜHRING, Rationelle Grundgesetze u. s. w., p. 20. 1878. — [2] Von neueren Einwänden gegen DÜHRINGs Gesetz seien angeführt: G. W. KAHLBAUM und C. G. v. WIRKNER, Chem. Ber. **27.** 1894. 3366. 1894. Dagegen U. DÜHRING, ibid. **27.** 3028. 1894. G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **28.** 1675. 1895. U. DÜHRING, WIED. Ann. **51.** 223. 1894; **52.** 556. 1894. — [3] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa.) 1095. 1893. — [4] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **21.** 33; **22.** 37. 1886; s. U. DÜHRING, WIED. Ann. **52.** 556. 1894. A. MOSS, Phys. Review **16.** 356. 1903. J. D. EVERETT, Phil. Mag. (6) **4.** 335. 1902. — [5] C. MANGOLD, l. c.

Digitized by Google

YOUNGsche Gesetz gibt also eine Erweiterung des DÜHRINGschen. Als Probe für diese Beziehung von RAMSAY und YOUNG können folgende Zahlen gelten, die aus den Beobachtungen von RICHARDSON[1] sich ergeben. In diesen sind T_x die Siedetemperaturen der betreffenden Substanz bei dem angegebenen Drucke, T_w die des Wassers bei demselben Drucke. Die Größen T_x/T_w wachsen langsam linear mit der Temperatur und c ist der Koeffizient dieses Wachstums.

Werte von $R\left(=\frac{T_x}{T_w}\right)$ für

Druck	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Isobutylalkohol	Isoamylalkohol
50 mm	—	0,9474	1,0064	1,0334	1,0964
100 „	0,9059	0,9455	1,0021	1,0311	1,0918
150 „	0,9079	0,9454	1,0018	1,0292	1,0911
200 „	0,9076	0,9435	0,9997	1,0262	1,0890
250 „	0,9096	0,9439	1,0000	1,0264	1,0884
300 „	0,9094	0,9429	0,9983	1,0261	1,0860
350 „	0,9090	0,9430	0,9977	1,0261	1,0849
400 „	0,9095	0,9424	0,9966	1,0247	1,0830
450 „	0,9101	0,9431	0,9953	1,0237	1,0837
500 „	0,9101	0,9434	0,9958	1,0225	1,0824
550 „	0,9100	0,9427	0,9926	1,0225	1,0818
600 „	0,9099	0,9414	0,9911	1,0215	1,0810
650 „	0,9097	0,9418	0,9911	1,0206	1,0805
700 „	0,9093	0,9418	0,9903	1,0205	1,0804
750 „	0,9100	0,9425	0,9909	1,0204	1,0810
$c =$	0,0007	0,0009	0,0025	0,0022	0,0025

Werte von $R\left(=\frac{T_x}{T_w}\right)$ für

Druck	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Isobuttersäure	Isovalsäure
50 mm	0,9766	1,0314	1,1083	1,1794	1,2111
100 „	0,9852	1,0333	1,1078	1,1463	1,2082
150 „	0,9880	1,0366	1,1090	1,1432	1,2083
200 „	0,9897	1,0380	1,1087	1,1411	1,2054
250 „	0,9930	1,0407	1,1089	1,1434	1,2051
300 „	0,9945	1,0434	1,1072	1,1433	1,2049
350 „	0,9970	1,0440	1,1081	1,1441	1,2030
400 „	0,9994	1,0447	1,1082	1,1446	1,2039
450 „	1,0017	1,0457	1,1098	1,1452	1,2039
500 „	1,0022	1,0462	1,1098	1,1442	1,2037
550 „	1,0015	1,0470	1,1096	1,1441	1,2037
600 „	1,0027	1,0483	1,1089	1,1435	1,2032
650 „	1,0022	1,0491	1,1082	1,1438	1,2026
700 „	1,0033	1,0507	1,1079	1,1433	1,2032
750 „	1,0043	1,0526	1,1091	1,1439	1,2050
$c =$	0,0047	0,0040	0,0001	0.0002	0,0013

77. Eine weitere angenäherte Regel ist: Bei gegebener Spannung ist das Verhältnis der absoluten zugehörigen Temperatur zur absoluten kritischen Temperatur eine für alle Körper konstante Größe.[2]

[1] W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **49**. 761. 1886. — [2] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 249. 1887. GROSHANS, WIED. Ann. **60**. 169. 1897. N. M. RODSEWITSCH, Beibl. **23**. 549. 1899; s. O. CHWOLSON, ibid. **23**. 550. 1899.

Digitized by Google

VI. Formeln zur Darstellung des Druckes und der Dichtigkeit gesättigter Dämpfe als Funktion der Temperatur.

a) Beziehungen zwischen P und T.

78. Die Versuche, den Druck des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit als Funktion der Temperatur darzustellen, oder was auf dasselbe hinauskommt, Beziehungen zwischen den Siedepunkten einer Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken zu finden, wurden schon von DALTON[1] begonnen, der, wie oben erwähnt, das Gesetz aussprechen zu können glaubte, daß der Druck P in geometrischer Progression wächst, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression wächst. Bezeichnet t die gewöhnliche Celsiustemperatur, T die absolute Temperatur, so wäre danach der Zusammenhang zwischen P und t bezw. T

$$P = a \cdot b^t = a' b^T = a' e^{mT} \quad ,$$

wo a und b, bezw. a' und b, bezw. a' und m Konstanten sind. REGNAULT[2] jedoch zeigte, daß dieses DALTONsche Gesetz den Beobachtungen nicht entspricht.

79. Zur Darstellung der Spannkräfte des Wassers und anderer Flüssigkeiten wurden dann einfache Interpolationsformeln[3] vorgeschlagen, so von TH. YOUNG[4] die Formel

$$P = (a + bt)^m \quad ,$$

die auch geschrieben wurde

$$P = \left(\frac{\alpha + t}{\beta}\right)^m \quad ,$$

welche sich den Beobachtungen an Wasser recht gut im ganzen Intervall anschließt.[5]

80. Eine ähnliche Formel wurde zuerst von ROCHE[6] vorgeschlagen und theoretisch zu begründen versucht, nämlich

$$P = a b^{\frac{t}{1+mt}} \quad .$$

Auch CLAPEYRON[7], AUGUST[8], WREDE[9], HOLTZMANN[10] leiteten aus mehr oder minder zweifelhaften Annahmen diese Formel ab, die von MAGNUS[11] zur Darstellung seiner Beobachtungen an Wasser benutzt und zweckmäßig befunden wurde. Sie findet sich in anderer Form in der Formel von ANTOINE (s. unten Nr. 88) wieder.

BROWN[12] benutzte diese Formel in etwas anderer Gestalt, um die Spannkräfte von Propyljodid und Isopropyljodid zwischen 200 und 760 mm darzustellen und SAJONTSCHEWSKI[13] stellte die Spannungen des Äthers bis nahe zur kritischen Temperatur durch eine gleichgebaute Formel dar.

81. Die Formel von DE PRONY[14]

$$P = a\alpha^t + b\beta^t + c\gamma^t$$

---

[1] J. DALTON, Mem. of Manchester **5.** 550. 1801. — [2] V. REGNAULT, Mém. de l'Inst. **26.** 1860, zitiert als Expériences II. — [3] Ältere Formeln siehe POGG. Ann. **27.** 9. 1833. — [4] TH. YOUNG, Natural philosophy **2.** 400. 1807; siehe auch F. ARAGO und P. L. DULONG, Ann. chim. phys. (2) **43.** 74. 1830. — [5] V. REGNAULT, Exp. **2.** 584. — [6] J. P. L. ROCHE, Mém. de l'Inst. **10.** 227. 1830. — [7] B. P. E. CLAPEYRON, Journ. de l'éc. polytechnique **14.** 153. 1834. — [8] E. F. AUGUST, POGG. Ann. **14.** 122. 1828; **58.** 334. 1843. — [9] F. J. WREDE, ibid. **53.** 225. 1841. — [10] C. H. A. HOLTZMANN, ibid. Erg.-Bd. **2.** 183. 1847. — [11] G. MAGNUS, ibid. **61.** 225. 1844. — [12] BROWN, Proc. Roy. Soc. **26.** 838. 1877. — [13] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [14] G. DE PRONY, Journ. de l'éc. polytechnique 1794; siehe V. REGNAULT, ibid. 2. Heft. p. 1. 1847.

Digitized by Google

mit sechs Konstanten leitet über zu einer anderen, die von BIOT[1] vorgeschlagen wurde und die eine besondere Wichtigkeit dadurch erlangt hat, daß REGNAULT seine ausgedehnten Untersuchungen alle nach dieser Formel darstellte. Es ist dies die Formel

$$\log P = a + b\beta^\tau + c\gamma^\tau \quad .$$

Dabei ist unter τ nicht die gewöhnliche Celsiustemperatur verstanden, sondern diese minus einer Konstanten $\tau = t - t_0$. Gewöhnlich wurde die Konstante so gewählt, daß von der niedrigsten beobachteten Temperatur an die Temperaturen gezählt wurden. Die fünf Konstanten dieser Formel wurden von REGNAULT stets berechnet. Es zeigte sich dabei, daß das Glied $c\gamma^\tau$ gewöhnlich einen fast verschwindenden Einfluß hatte, so daß die Formel sich in den meisten Fällen auf eine solche mit drei Konstanten reduziert. Übrigens wurden die Konstanten von REGNAULT nicht nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, sondern aus einer Anpassung an eine graphische Interpolation der Beobachtungen ermittelt.[2] Da REGNAULT bei seinen Berechnungen die Temperaturen nicht alle von demselben Punkte (etwa dem Eispunkte aus rechnete), sondern für jede Flüssigkeit einen beliebigen Punkt als Ausgangspunkt nahm, so haben seine direkt bestimmten Konstanten kein besonderes Interesse. ZEUNER[3] hat für einige wichtige Dämpfe zur raschen Berechnung die Werte von $\log b\beta^\tau$ und $\log\gamma^\tau$ als Funktionen der Celsiustemperatur t dargestellt. Seine Tabelle, die im folgenden reproduziert ist, enthält die Werte von a, $\log(b\beta^\tau)$ und $\log(c\gamma^\tau)$ und zugleich das Vorzeichen von $b\beta^\tau$ und $c\gamma^\tau$ in der REGNAULTschen Formel. Die Drucke ergeben sich mit diesen Konstanten in Millimetern Quecksilber.

Formel $\log P = a + b\beta^\tau + c\gamma^\tau$.

Name	a	Vorzeichen $b\beta\tau$	Vorzeichen $c\gamma\tau$	$\log(b\beta^\tau)$	$\log(c\gamma^\tau)$
Wasser 0—100	4,75937	—	+	0,61174 — 0,0032744 t	— 1,868009 + 0,0078649 t
„ 100—200	6,26403	—	—	0,65931 — 0,0016561 t	+ 0,020060 — 0,0057507 t
Äther	5,02863	—	+	0,44143 — 0,0031223 t	— 3,349703 + 0,0145775 t
Alkohol	5,45620	—	+	0,63903 — 0,0029143 t	— 2,494932 — 0,0590515 t
Aceton	5,30854	—	—	0,53128 — 0,0026148 t	— 0,964522 — 0,0215592 t
Chloroform	5,22539	—	—	0,52199 — 0,0025856 t	— 0,911138 — 0,0131824 t
Chlorkohlenstoff	12,09623	—	—	0,95507 — 0,0002880 t	+ 0,193474 — 0,0050220 t
Schwefelkohlenstoff	5,40117	—	—	0,49188 — 0,0022372 t	— 0,720037 — 0,0088002 t
Quecksilber	5,66405	—	+	0,88902 — 0,0012438 t	— 0,417960 — 0,0119062 t
Kohlensäure	5,67720	—	+	0,21756 — 0,0052911 t	— 0,394849 — 0,0089594 t
Ammoniak	5,15827	—	Null	0,31243 — 0,0035023 t	—
Schweflige Säure	5,66014	—	—	0,40261 — 0,0027034 t	— 1,173385 — 0,0120780 t

Die Formel von BIOT-REGNAULT wurde von den meisten späteren Beobachtern benutzt, namentlich von LANDOLT, und von RAMSAY und YOUNG und YOUNG allein bei ihren ausgedehnten Messungen, die sich bis zur kritischen Temperatur der Stoffe erstreckten. Häufig wird sie in der abgekürzten Form mit drei Konstanten,

$$\log P = a + b\beta^t \quad ,$$

benutzt.

82. Schon REGNAULT hatte bemerkt, daß in seiner Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

[1] Siehe J. B. BIOT, Connaissance des Temps 1844. — [2] Die Konstanten für Wasser sind von MORITZ neu berechnet (Bull. Acc. St. Petersbourg **13.** 43. 1869), da in den REGNAULTschen Zahlen Fehler enthalten sind. — [3] G. ZEUNER, Techn. Thermodynamik **2.** 14.

Digitized by Google

einerseits das Glied $c\gamma^t$ eine sehr geringe Rolle spielt, daß aber andererseits die Größe β sich für alle Substanzen nahezu gleich ergab. Der Mittelwert aus REGNAULTS Zahlen war $\beta = 0{,}9932$. Auch NACCARI und PAGLIANI[1] in ihren oben zitierten Untersuchungen fanden bei den von ihnen untersuchten Flüssigkeiten Werte von β, welche nur wenig voneinander abwichen, nämlich 0,9934, 0,9928, 0,9932, 0,9911, 0,9931. Ebenso fand SCHUMANN[2] die Werte 0,9932, 0,9936, 0,9929, 0,9926, 0,9928, 0,9936, 0,99305, allerdings für einander ähnliche Flüssigkeiten.

Infolgedessen versuchten BARTOLI und STRACCIATI[3], nachdem sie ein ziemlich umfangreiches Resumé der vorhandenen Formeln gegeben hatten, sämtliche vorliegende Beobachtungen durch eine solche Formel darzustellen, in welcher β für alle Substanzen denselben Wert, 0,9932, hat. Ihre Formel ist also

$$\log P = a + b \cdot 0{,}9932^t \quad ,$$

und sie prüften diese Formel an 156 bis dahin bekannten Beobachtungsreihen und fanden sie sehr gut bestätigt.

83. PICTET[4] hat, ohne Beweis, eine angeblich rationelle, aus der mechanischen Wärmetheorie folgende Formel publiziert, welche für alle Flüssigkeiten gültig sein soll. Dieselbe lautet in passender Vereinfachung:

$$\log P = A + B \frac{[\varrho + (H - C)T]}{T} \quad .$$

Darin bedeuten ϱ die Verdampfungswärme, H und C spezifische Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit und A und B Konstanten.

PICTET gibt z. B. folgende Zahlen als Vergleich der nach seiner Formel berechneten mit den von REGNAULT direkt beobachteten Werten für Wasserdampf:

$t =$	0°	20°	50°	82°	100°	120°	150°
P beob.	4,60	17,39	91,98	384,43	760,00	1491,28	3581,27
P berechn.	4,59	17,43	91,82	484,51	760,50	1492,00	3580,17

Aus den Formeln der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{d\varrho}{dT} + H - C = \frac{dP}{dT}(s - \sigma) \quad , \qquad \frac{d\varrho}{dT} + H - C = \frac{\varrho}{T} \quad ,$$

$$\varrho = T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

kann man aber die obige Gleichung (selbst bei zulässigen Vernachlässigungen) nur durch Rechenfehler ableiten.

84. BROCH[5] bemerkte, daß sich die PICTETsche Gleichung verallgemeinern lasse in die Form

$$P = a \cdot 10^{\frac{f(t)}{1 + \alpha t}} \quad ,$$

wobei $f(t)$ nach PICTET eine lineare Funktion von t sein soll, was es aber nicht ist. BROCH setzte allgemeiner

$$f(t) = b + ct + dt^2 + et^3 + ft^4$$

und bestimmte damit die Spannungen des Wasserdampfes zwischen — 30 und

---

[1] A. NACCARI u. S. PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) **10.** 49. 1881. — [2] V. SCHUMANN, WIED. Ann. **12.** 58. 1881. — [3] A. BARTOLI und E. STRACCIATI, Atti Acc. di Catania (4) **2.** 1. 1889—1890. — [4] R. PICTET, C. R. **90.** 1070. 1880. — [5] O. J. BROCH, Mém. du Bur. intern. des Poids et Mesures **1.** A. 17—40. 1881.

Digitized by Google

101^0 von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}{}^0$, indem er aus den REGNAULTschen Messungen die Konstanten folgendermaßen berechnete:

$a = 4{,}5686459$	$e = 10^{-9}\, 2{,}646835103$
$b = 10^{-2}\, 3{,}134366174$	$f = 10^{-11}\, 1{,}189277158$
$c = 10^{-5}\, 1{,}416112323$	$\alpha = 0{,}003667448$
$d = 10^{-7}\, 1{,}935338308$	

Natürlich hat diese Formel rein interpolierenden Charakter. Die Formel von MAGNUS steckt in dieser als spezieller Fall.

85. Denselben Charakter hat die Formel von KESSLER[1]:

$$\log P = a - b \operatorname{arc\,tang} \frac{\alpha}{\beta + t} \quad ,$$

in welcher für Wasser zu setzen ist

$$a = 7{,}765298 \quad , \qquad \alpha = 100 \quad ,$$
$$\log b = 5{,}9559494 - 10 \quad , \qquad \beta = 192 \quad .$$

86. Statt P als Funktion von T auszudrücken, hat JAROLIMEK[2] versucht, umgekehrt T als Funktion von P darzustellen und kam zu folgender Formel:

$$T = a + b P^{1/4} + \frac{c}{P} \quad .$$

Je größer P wird, desto genauer reduziert sich diese Gleichung auf die Form

$$T = a + b P^{1/4} \quad .$$

Es ergab sich so für

Wasser . . . $T = 97 P^{1/4} + 8 - \dfrac{5}{P}$,

Kohlensäure . . $T = 63 P^{1/4} + 154{,}5 + \dfrac{13{,}5}{P}$

Quecksilber . . $T = 190{,}5 P^{1/4} + 175 - \dfrac{8}{P}$,

Alkohol . . . $T = 90 P^{1/4} - 8{,}2 - \dfrac{3{,}5}{P}$,

Äther . . . . $T = 108 P^{1/4} - 72{,}5$.

87. Wenn abgekürzt

$$T = a + b P^{1/4}$$

gesetzt wird, so folgt umgekehrt

$$P = \left(\frac{T - a}{b}\right)^4$$

eine Formel, welche von DUPERNAY[3] 1871 für Wasserdampf aufgestellt wurde, und die, wie BARTOLI und STRACCIATI[4] erzählen, auch von einem italienischen Arbeiter gefunden wurde.

88. Ähnliche Formeln hat ANTOINE in einer Reihe von Arbeiten aufgestellt. Seine erste Formel[5] für Wasser war (P in Atm.):

---

[1] F. KESSLER, Jahresber. der Gewerbeschule zu Bochum 1880. — [2] A. JAROLIMEK, Wiener Monatshefte **4.** 193. 1883; Beibl. **7.** 587. — [3] F. G. DUPERNAY, Ann. chim. phys. **23.** 71. 1871. — [4] A. BARTOLI u. E. STRACCIATI, Atti Acc. Gioenia in Catania (4) **2.** 7. 1890. — [5] CH. ANTOINE, C. R. **107.** 681. 1888.

Digitized by Google

$$P = \left(\frac{t + 55}{155}\right)^{5,5} .$$

Dann[1] aber stellte er allgemein für alle Flüssigkeiten einen Ausdruck auf von der Form:

$$\log P = A\left(D - \frac{1000}{\Theta}\right) ,$$

worin $\Theta = t + c$ und $-c$ die sogenannte „Verdampfungsgrenze (s. unten Nr. 92) ist, für welche Temperatur also $P = 0$ wird. Er erprobte diese Formel an vielen Dämpfen.[2] In anderer Form geschrieben ist sie

$$\log P = A - \frac{B}{t + c} .$$

So ergibt sich für Wasser[3]

$$\log P = 5,4310 - \frac{1956}{t + 260} ,$$

welche mit den Versuchen von CAILLETET und COLARDEAU (s. unten) bis zur kritischen Temperatur stimmt.

Man erkennt übrigens, daß die ANTOINEsche Formel einfach eine Umformung der Formel von ROCHE (oben Nr. 80) darstellt.[4]

Denn aus

$$P = a \cdot b^{\frac{t}{m + nt}} ,$$

wie man diese Formel verallgemeinernd schreiben (wobei m oder n willkürlich ist) kann, ergibt sich

$$\log P = \log a + \frac{t}{m + nt} \log b = \frac{\alpha + \beta t}{m + nt} = \alpha' - \frac{\beta'}{m + nt} = A - \frac{B}{t + c} .$$

Ferner ersieht man, daß sie auch im Zusammenhang mit der DUPRÉschen Formel (unten Nr. 97) steht, da sie auf die Form gebracht werden kann

$$\log P = A - \frac{B}{T} ,$$

wenn die Verdampfungsgrenze allgemein der absolute Nullpunkt ist. In der Tat findet DIETERICI[5], daß für Wasser bei hohen Temperaturen (zwischen 150° und der kritischen Temperatur), sich die Dampfspannungen durch die einfachere Formel

$$\log P = 8,3966 - \frac{2050}{T}$$

darstellen lassen.

BUCHWALD[6] leitet (aus einer allgemeinen Zustandsgleichung) die Formel ab

$$\log P = A + \frac{B}{c + t} + a(t - 100)^4 ,$$

worin für Wasser

$$A = 5,09753 , \quad \log B = 3,224556 ,$$
$$c = 229 , \quad \log a = 8,7536 - 20 .$$

[1] CH. ANTOINE, C. R. **107.** 778. 1888. — [2] CH. ANTOINE, ibid. **110.** 632. 1890; **112.** 284. 1891; **113.** 328. 1892; Ann. chim. phys. (1) **22.** 281. 1891. — [3] CH. ANTOINE, C. R. **116.** 870. 1893. — [4] L. BOGAJEWSKI, Beibl. **26.** 963. 1897. — [5] C. DIETERICI, DRUDES Ann. **15.** 860. 1904. — [6] F. BUCHWALD, Kon. Danske Videnskap. Selsk-Skr. (6) **8.** 103. 1896; Beibl. **22.** 23. 1898.

Digitized by Google

Diese Formel gibt bis 365° für Wasser gute Resultate, während die ANTOINEsche nur von 0 bis 280° gilt.

89. Eine Formel, die der ANTOINEschen einigermaßen ähnlich ist und auch rein empirisch ist, hat VAN DER WAALS[1] aufgestellt

$$\log \pi - \log P = f \frac{\vartheta}{T} - f \quad .$$

Darin bedeuten π und ϑ den kritischen Druck und die kritische Temperatur der Substanz, f eine Konstante.

Bezeichnet man den reduzierten Druck in der Theorie der übereinstimmenden Zustände (oben p. 936) wieder mit E, die reduzierte Temperatur wieder mit m, so daß

$$\frac{P}{\pi} = E \quad , \qquad \frac{T}{\vartheta} = m$$

ist, so geht die Formel über in

$$\log \frac{1}{E} = f\left(\frac{1}{m} - 1\right) \quad .$$

Daraus folgt, daß, wenn die Theorie der übereinstimmenden Zustände richtig ist, f für alle Substanzen denselben Wert haben müßte, der in der Nähe von drei liegen müßte. Bei einigen Substanzen zeigte sich das tatsächlich (s. Nr. 73, p. 946). Allgemein reicht aber die VAN DER WAALSsche Formel zur Berechnung der Dampfspannungskurve nicht aus.

90. Aus seiner Theorie der Flüssigkeiten leitet DE HEEN[2] eine ziemlich komplizierte Formel ab:

$$P = \frac{H \cdot T^m}{\left(1 + \frac{\beta}{T + c}\right)^n} \quad ,$$

in welcher H, m, n, β, c Konstanten sind. Natürlich läßt sich mit so vielen Konstanten eine verhältnismäßig so einfache Kurve, wie es die Dampfspannungskurve ist, leicht darstellen. Auch bei DE HEEN spielt die Verdampfungsgrenze eine Rolle.

91. Eine ähnliche Formel hat BERTRAND[3] für Wasser aufgestellt,

$$P = \frac{A \cdot T^n}{(T + c)^m} \quad ,$$

worin für Wasser $\log A = 34{,}21083$, $n = 79{,}623$, $m = 88{,}578$, $c = 126{,}87$ ist, und die trotz ihrer Kompliziertheit nicht einmal besondere Übereinstimmung mit den Beobachtungen bis 220° gibt.

92. DÜHRING[4] ging von der Konzeption aus, daß es für jeden Stoff eine bestimmte Temperatur t_0 gibt, bei der er keinen Dampf aussendet, also die Dampfspannung 0 hat. Diese Temperatur nennt er die Verdampfungsgrenze. Rechnet man nun die Temperaturen von dieser Grenze aus und setzt für eine beliebige Temperatur

$$\vartheta = t - t_0 \quad ,$$

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität. 2. Aufl. p. 158. — [2] P. DE HEEN, Bull. Acc. Belge (3) 11. 165. 1886. — [3] P. BERTRAND, C. R. 105. 389. 1887. — [4] U. DÜHRING, Neue Grundgesetze zu rationeller Physik und Chemie, p. 70. Leipzig 1878; s. auch Polemik gegen MONTDÉSIR, C. R. 91. 980. 1880; COLOT, WIED. Ann. 51. 223. 1894.

Digitized by Google

so ergab sich, daß das Verhältnis der Dampfdrucke P und P', bei zwei Temperaturen t und t', sich darstellen läßt durch

$$\frac{P'}{P} = \left(\frac{\vartheta'}{\vartheta}\right)^m ,$$

wo m eine Größe ist, die nahezu konstant ist. Zu einer ähnlichen Formel gelangt auch WINKELMANN (s. u.), nur daß er m nicht konstant, sondern in bestimmter Weise von der Temperatur abhängig nahm.

Werden in der obigen Formel die Drucke in Atmosphären gerechnet und $P = 1$ Atm. gesetzt, wird ferner $1/m = \varkappa$ gesetzt, so ist

$$P'^{\varkappa} = \frac{\vartheta'}{\vartheta} .$$

Da ϑ dann eine Konstante b ist, so ist

$$\vartheta' = b\,P'^{\varkappa} \qquad \text{oder} \qquad t' = b\,P'^{\varkappa} + t_0 .$$

Hieraus ergibt sich die Ähnlichkeit dieser Formel mit der oben (Nr. 86) angegebenen von JAROLIMEK.

93. Die Verdampfungsgrenze tritt auch in der Formel von GERBER[1] auf:

$$P = A\left(\frac{t + c}{T}\right)^n ,$$

die er an vielen Beobachtungen prüft.

94. Verhältnismäßig einfach ist die Formel von SALOFF.[2] Setzt man $P = 2^n$, so wird

$$T = \frac{A}{B - n} .$$

Diese Formel ist im Grunde nur eine Vereinfachung der oben angeführten Formel von ANTOINE, und damit auch der DUPRÉschen, da sie sich auf die Form bringen läßt:

$$\log P = a - \frac{b}{T} .$$

SALOFF hat die Konstanten seiner Formel für folgende Dämpfe bestimmt:

	Wasser	Sauerstoff	Stickoxydul	Quecksilber	Kohlensäure
A	6943	1560	2818	14081	3416
B	18,73	20,0	15,4	21,4	17,7

	Wasserstoff	Ammoniak	Schweflige Säure
A	947	4015	4306
B	16,33	16,8	16,5

95. HERRMANN[3] fand aus den von ZEUNER berechneten Tabellen, daß die Größe $\frac{T}{P}\frac{dP}{dT}$ sich folgendermaßen darstellen lasse:

$$\frac{T}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{1}{\beta(T - \alpha)} ,$$

[1] P. GERBER, Nova acta Leop. Carol. Ac. **52.** Nr. 3. p. 103. 1888; Beibl. **12.** 455. — [2] N. DE SALOFF, C. R. **109.** 603. 1889. — [3] HERRMANN, Compendium der mechanischen Wärmetheorie, p. 133. Berlin 1879. G. ZEUNER, l. c. **2.** 45.

Digitized by Google

worin α und β Konstanten seien. Daraus erhält man durch Integration

$$P = A + \left(\frac{T-\alpha}{T}\right)^{\varepsilon} \quad ,$$

worin nun A, α, ε Konstanten sind. Die Konstante α aber hat für alle Flüssigkeiten denselben Wert $\alpha = 85{,}8$. Diese Formel ist insbesondere für Wasser zwischen -32 und $+210^0$ sehr genau.

Eine ähnliche Formel ist von BERTRAND[1] aufgestellt worden, nämlich:

$$P = P\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50} \quad .$$

Darin sind G und λ Konstanten. Die Größe λ hat folgende Werte:

	Schweflige Säure	Wasser	Äther	Schwefelkohlenstoff
$\lambda =$	49,46	78,3	55,4	54,78

	Kohlensäure	Ammoniak	Schwefel
$\lambda =$	35	46,73	134,09

MANGOLD[2] hat seine Messungen an aromatischen Körpern sehr gut mit dieser Formel darstellen können und erhielt für λ folgende Werte:

	Benzol	Toluol	Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol
$\lambda =$	63,7	69,2	76,3	75,3	74,8

	Äthylbenzol	Isopropylbenzol
$\lambda =$	74,2	77,6

96. UNWIN[3] fand aus den Zahlenwerten von REGNAULT, daß die Werte von $\frac{T}{P}\frac{dP}{dT}$ sich durch die Formel darstellen lassen:

$$\frac{T}{P}\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\alpha}{T}\right)^{n} \quad ,$$

worin α und n Konstanten sind. Integriert man diese Gleichung, so folgt

$$\log P = a - \frac{b}{T^n} \quad ,$$

worin a, b und n Konstanten sind. Er bestimmte die Werte dieser Konstanten für Wasser, Alkohol, Äther, Quecksilber, Kohlensäure. Dabei hat n die Werte: 1,25 für Wasser, 1,29 für Alkohol, 1,153 für Äther, 0,69 für Quecksilber, 6,77 für Kohlensäure.

97. Eine vielfach benutzte Formel ist diejenige, welche von den Engländern und Deutschen die RANKINEsche, von den Franzosen die DUPRÉsche genannt wird[4], die aber eigentlich die KIRCHHOFFsche heißen sollte, da sie von diesem zuerst abgeleitet wurde.[5] Die Formel lautet:

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T \quad .$$

---

[1] J. BERTRAND, C. R. **104**. 1568. 1883. — [2] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102**. (IIa.) 1671. 1893. — [3] W. C. UNWIN, Phil. Mag. (5) **21**. 299. 1881. — [4] Sie findet sich in DUPRÉ, Théorie mécanique de la chaleur. Paris, Gauthier Villars, 1869, p. 96. — [5] G. KIRCHHOFF POGG. Ann. **104**. 612. 1858; Ges. Abh. p. 442.

Digitized by Google

Man kann sie auf verschiedenen Wegen aus der mechanischen Wärmetheorie erhalten, wenn man gewisse Voraussetzungen und Annahmen einführt. Eine Ableitung derselben ist folgende: Wenn man von der Formel der mechanischen Wärmetheorie ausgeht

$$\varrho = T \frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

und σ gegen s vernachlässigt, ferner für den gesättigten Dampf das MARIOTTEsche Gesetz annimmt, also

$$s = \frac{RT}{P} \quad ,$$

so erhält man

$$\varrho = \frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT} \quad .$$

Wenn man dann für ϱ eine lineare Funktion von T einträgt, welche, wie CLAUSIUS zuerst gezeigt hat, den Beobachtungen von REGNAULT genügt, so wird

$$\frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT} = \alpha - \beta T \quad ,$$

woraus sich ergibt

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T \quad .$$

Indes genügt schon die Annahme des MARIOTTEschen Gesetzes für den Dampf, wenn man noch die spezifische Wärme der Flüssigkeit als konstant voraussetzt.

Diese Formel ist bald von GULDBERG[1] als sehr zweckmäßig erkannt und auf anderem Wege abgeleitet worden. Ebenso haben GIBBS[2], HERTZ[3], KOLACZEK[4] auf anderen Wegen dieselbe Gleichung gefunden. JULIUSBURGER[5] hat jedoch gezeigt, daß allen diesen scheinbar verschiedenen Ableitungen die oben genannten Voraussetzungen zugrunde liegen. Am übersichtlichsten wird die Ableitung aus dem Prinzip der Gleichheit des thermodynamischen Potentials der Flüssigkeit und des Dampfes. Diese Ableitung ist oben p. 649f. gegeben worden.

Bei dieser Herleitung zeigt sich, daß die Formel in Wirklichkeit nur zwei willkürliche Konstanten A und B hat. Die dritte C ist gleich $(c - \gamma_p)/(\gamma_p - \gamma_v)$, wo c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, γ_p und γ_v die des Dampfes sind. Indes hat wohl zuerst BERTRAND[6] auch die dritte Konstante als willkürlich angesehen und die Formel an 16 von REGNAULT untersuchten Flüssigkeiten geprüft und ausgezeichnet bestätigt gefunden. BARUS[7] hat sie auf seine Beobachtungen an den Dämpfen von Schwefel, Kadmium, Zink, Wismut angewendet und dabei gefunden, daß die Konstante C für sie alle denselben Wert hat, $C = 3{,}868$.

Eine sehr ausführliche Prüfung der DUPRÉ-RANKINEschen Formel hat JULIUSBURGER in der zitierten Arbeit vorgenommen. Er hat dieselbe auf 110 Beobachtungsreihen angewendet, von denen aber etwa 30 von vornherein als mit Beobachtungsfehlern behaftet ausschieden. Von den übrigen 80 Reihen zeigten 74 eine zum Teil ausgezeichnete Darstellung durch diese Formel. Es blieben höchstens Abweichungen bis zu 3 % bestehen. Und unter diesen waren die ausgedehnten Beobachtungen von RAMSAY und YOUNG, die bis zur kritischen Temperatur gehen und ein Temperaturintervall von 300° umfassen. Allerdings

[1] C. M. GULDBERG, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure **12.** 676. 1868. — [2] W. GIBBS, Thermodynamische Studien, p. 181 Anm.; s. K. D. KRAEVITCH, Phil. Mag. (5) **37.** 38. 1894. — [3] H. HERTZ, WIED. Ann. **13.** 198. 1881. — [4] F. KOLACZEK, ibid. **17.** 38. 1882. — [5] P. JULIUSBURGER, DRUDES Ann. **3.** 618. 1900. — [6] J. BERTRAND, Thermodynamique. Paris 1887. p. 90—100. — [7] C. BARUS, Phil. Mag. (5) **29.** 141. 1890.

Digitized by Google

sind die ausführlichen Beobachtungen von YOUNG an Kohlenwasserstoffen und Estern in der Arbeit nicht behandelt.

Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die Formel theoretische Gültigkeit nur für niedrige Drucke habe, daß sie aber empirische Gültigkeit (als Formel mit drei Konstanten) weit darüber hinaus bis zur kritischen Temperatur besitzt.

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Substanzen und zwar hauptsächlich für diejenigen, für welche Beobachtungen bis zur kritischen Temperatur vorliegen, die Werte der Konstanten A, B, C zusammengestellt. Die Drucke sind dabei in Millimeter Hg gerechnet. Die Konstanten A, B, C beziehen sich auf gewöhnliche Logarithmen, während die Formel direkt natürliche Logarithmen enthält.

	A	B	C
1. Chlor	4,90847	983,8	− 0,87093
2. Sauerstoff	3,54595	313,7	− 1,40655
3. Schwefelkohlenstoff	8,07419	1482,4	0,22161
4. Wasser	9,30027	21113,2	0,28771
5. Zinnchlorid	17,57923	2416,7	3,27692
6. Methylalkohol	16,14328	2327,8	2,52151
7. Äthylalkohol	14,12550	2292,2	1,84465
8. Propylalkohol	31,37357	3471,4	7,44584
9. Äthyläther	20,76084	2093,7	4,44974
10. Essigsäure	4,69310	1769,9	− 1,05280
11. Tetrachlorkohlenstoff	11,10019	1789,7	1,22295
12. Benzol	13,79233	1998,3	2,66721
13. Fluorbenzol	14,89003	2101,0	2,40856
14. Chlorbenzol	18,72901	2583,6	3,63211
15. Brombenzol	21,24194	2881,1	4,42234
16. Jodbenzol	22,53757	3168,7	4,77972
17. Methan	7,61854	455,6	0,27226

Es ist übrigens hierbei folgendes zu bemerken. Falls das Gesetz der korrespondierenden Zustände einerseits und die DUPRÉsche Formel andererseits für die betrachteten Substanzen gültig sein sollen — was sie ja in gewisser Annäherung sicher sind —, so müssen die Konstanten B und C der verschiedenen Substanzen in einer gewissen Beziehung stehen.

Denn wendet man die Formel

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

auf den kritischen Zustand an, für welchen π und ϑ kritischen Druck und kritische absolute Temperatur bedeuten, so wird

$$\log \pi = A - \frac{B}{\vartheta} - C \log \vartheta \quad .$$

Durch Subtraktion erhält man, indem man den reduzierten Druck $E = P/\pi$ und die reduzierte Temperatur $m = T/\vartheta$ einführt:

$$\log E = -B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\vartheta}\right) - C \log m$$

Damit E eine für alle Substanzen gleiche Funktion von m sei, muß erstens B der kritischen absoluten Temperatur der betreffenden Substanz proportional sein, etwa $B = K\vartheta$, und zweitens muß C für alle Substanzen denselben Wert haben. Dann wird

$$\log E = -K\left(\frac{1}{m} - 1\right) - C \log m \quad .$$

Digitized by Google

Beide Bedingungen sind nach den vorliegenden Berechnungen nicht erfüllt. Die Konstante C hat in der obigen Zusammenstellung ziemlich verschiedene und sogar zum Teil negative Werte und die Konstanten B erfüllen auch nicht die Bedingung, daß $B/\vartheta = K$ ist. Es ergibt sich zum Beispiel für $B/\vartheta = K$:

Chlor	2,35	Essigsäure	2,9
Wasser	3,3	Benzol	3,5
Methylalkohol	4,5	Tetrachlorkohlenstoff	3,2
Propylalkohol	6,5		

Da in der Berechnung der Konstanten eine gewisse Willkür vorhanden ist, ohne daß der Anschluß an die Beobachtungen leidet, so wird es vielleicht möglich sein, die Berechnungen im Anschluß an diese beiden Bedingungen durchzuführen und vielleicht werden sich dann eher gewisse Beziehungen der Größe A zur Konstitution der Körper ergeben, was bisher durchaus nicht der Fall ist.

98. Eine Ergänzung der Formel, so daß ihre theoretische Gültigkeit bis zur kritischen Temperatur zu erwarten war, hat GRAETZ[1] gegeben, indem er auf den ungesättigten Dampf, dessen thermodynamisches Potential im Gleichgewichtszustand gleich dem der Flüssigkeit sein muß, nicht das MARIOTTEsche, sondern das VAN DER WAALSsche Gesetz anwendete.

Die Formel, zu der er gelangte, und die oben p. 650 abgeleitet ist, lautet:

$$P e^{-\delta \frac{P}{T}} = \frac{a e^{-\frac{b}{T}}}{T^c} \quad ,$$

worin c keine willkürliche, δ eine kleine Konstante ist. Diese Formel bewährte sich bei der Berechnung der Dampfspannungen des Wassers bis zur kritischen Temperatur.

b) Beziehungen zwischen P, T und s bezw. δ.

99. Sowohl die Spannung des gesättigten Dampfes P, wie das spezifische Volumen s, bezw. die Dichte δ des gesättigten Dampfes sind reine Funktionen der Temperatur. Da aber die Formel für $P = f(T)$ bezw. $s = f(T)$ nicht rationell aufzustellen ist, so haben manche Autoren versucht, Beziehungen zwischen P, s und T bezw. zwischen P, δ und T oder auch nur zwischen P und s, bezw. P und δ zu finden.

100. So untersucht CICCONE[2] für Wasserdampf nach den REGNAULTschen Zahlen die Beziehung zwischen s und P und findet

$$s = \alpha + \beta P + \gamma P^2 \quad ,$$

wo die Konstanten folgende Werte haben:

$$\alpha = 0{,}002994360803 \ , \quad \beta = 0{,}000901738620 \ , \quad \gamma = -0{,}000000154998 \quad .$$

101. In der Technik wird gewöhnlich die von ZEUNER[3] angegebene Formel $Ps^\mu = \text{const}$ benutzt. Wenn der Druck in Atmosphären ausgedrückt ist, so ist für Wasserdampf $\mu = 1{,}0646$ und die Konstante rechts ist $= 1{,}7049$. Umgekehrt ist die Dichtigkeit

$$\delta = \alpha P^n \quad ,$$

worin $\alpha = 16061$, $n = 0{,}9393$ ist.

102. WINKELMANN[4], der zuerst für Wasser die Gleichung aufgestellt hatte

$$t = 200 \cdot 1{,}3652^{\log P} - 200 \quad ,$$

---

[1] L. GRAETZ, Ztschr. f. Mathematik und Physik **49**. 289. 1903. — [2] L. CICCONE, Riv. Sc. Industrie **13**. 170. 1881. — [3] G. ZEUNER, Technische Thermodynamik **2**. 36. — [4] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **9**. 217. 1880.

Digitized by Google

worin P in Atmosphären und t in Celsiusgraden zu nehmen ist, führte in die Formel dann das Verhältnis der Dichte δ des gesättigten Dampfes zur Dichte d des überhitzten Dampfes (beide bezogen auf Luft unter gleichen Verhältnissen von Druck und Temperatur) ein und fand als Formel, die für alle Flüssigkeiten gültig sein soll,

$$t = (a + b) P^{0{,}13507 \frac{\delta}{d}} - a \quad ,$$

eine Formel mit zwei Konstanten. Da jedoch δ nicht für alle Substanzen mit derselben Genauigkeit bekannt ist, wie P, so ist die Anwendbarkeit der Formel beschränkt. SCHUMANN[1] fand bei einer großen Anzahl von Estern die WINKELMANNsche Formel bestätigt. Die Formel läßt sich auch schreiben:

$$P^{A \frac{\delta}{d}} = R T \quad ,$$

worin A eine Konstante, δ/d das Verhältnis der Dichtigkeit des gesättigten zum ungesättigten Dampf und R eine von der Natur der Substanz abhängige Konstante ist.

103. ANTOINE[2] stellte für Luft die Beziehung auf:

$$\frac{P s}{\delta} = G \cdot 10^{-\frac{\mu}{B + t}}$$

mit drei Konstanten und dann[3] allgemein für alle Dämpfe die Beziehung:

$$\log s = k + 947 \frac{A}{t + c} \quad ,$$

worin $-c$ wieder die Verdampfungsgrenze (s. oben p. 954) bedeutet.

104. DEL LUNGO[4] leitet aus gewissen Betrachtungen für das spezifische Volumen des Dampfes s eine Formel ab, ähnlich der DUPRÉ-RANKINEschen Formel für den Dampfdruck:

$$\log s = k + \frac{a}{T} + b \log T \quad ,$$

worin k, a, b Konstanten sind.

105. Aus der Zustandsgleichung der Gase, sei es von VAN DER WAALS, sei es von CLAUSIUS, ergeben sich theoretisch die Beziehungen zwischen P, s, σ und T, worin σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit unter dem Drucke des gesättigten Dampfes ist. Die Ableitung, die schon oben p. 655 mitgeteilt ist, beruht darauf, daß, wenn $p = f(v\,T)$ die Zustandsgleichung ist,

$$P(s - \sigma) = \int_\sigma^s f(v\,T)\, d v$$

sein muß. Diese Betrachtungen sind fast gleichzeitig von PLANCK[5] und CLAUSIUS[6] angestellt worden. CLAUSIUS geht dabei von der Gleichung aus, welche noch eine unbestimmte Temperaturfunktion Θ enthält und die die Form hat:

$$\frac{p}{R T} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\Theta (v + \beta)^2} \quad .$$

Man erhält aus ihr die drei Gleichungen:

---

[1] V. SCHUMANN, WIED. Ann. **12.** 58. 1881. — [2] CH. ANTOINE, C. R. **108.** 181. 1889. — [3] CH. ANTOINE, ibid. **107.** 1143. 1888. — [4] C. DEL LUNGO, WIED. Ann. **42.** 344. 1891; s. P. JULIUSBURGER, DRUDEs Ann. **3.** 618. 1900. — [5] M. PLANCK, WIED. Ann. **13.** 535. 1881. — [6] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **14.** 279. 692. 1881.

Digitized by Google

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{s - \alpha} - \frac{1}{\Theta(s + \beta)^2} \quad ,$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma - \alpha} - \frac{1}{\Theta(\sigma + \beta)^2} \quad ,$$

$$\frac{P}{RT}(s - \sigma) = \log\frac{s - \alpha}{\sigma - \alpha} - \frac{1}{\Theta}\left(\frac{1}{\sigma + \beta} - \frac{1}{s + \beta}\right) \quad .$$

Aus diesen Gleichungen sind P, s, σ als Funktionen von T zu berechnen, wenn für Θ eine bekannte Funktion eingesetzt wird. Die Berechnung ist aber nur auf Umwegen möglich und liefert keine explizite Funktion zwischen P und T bezw. zwischen s und T.[1]

Für Kohlensäure setzte CLAUSIUS

$$\Theta = \text{const}\, T^2 \quad .$$

Für Äther und Wasser setzte er

$$\frac{1}{\Theta} = A T^{-n} - B \quad ,$$

wo für Äther

$$A = 15{,}607 \quad , \quad B = 0{,}0044968 \quad , \quad n = 1{,}19233 \quad ,$$
$$\alpha = 0{,}0010876 \quad , \quad \beta = 0{,}0006476$$

und für Wasser

$$A = 45{,}17 \quad , \quad B = 5{,}00737 \quad , \quad n = 1{,}24 \quad ,$$
$$\alpha = 0{,}000754 \quad , \quad \beta = 0{,}001315$$

genommen wurde.

Die Form der Funktion Θ, welche CLAUSIUS eingeführt hatte, ist willkürlich und hat keine rationelle Begründung. Andererseits zeigte es sich aus den Beobachtungen über das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz, daß die einfache Formel von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

worin a und b Konstanten sind, nicht vollkommen ausreicht, sondern daß a und vielleicht auch b jedenfalls von der Temperatur, vielleicht auch vom Druck bezw. Volumen abhängen. Da aber bei der obigen Ableitung P, s, σ sich gerade als Funktionen von T, a, b ergeben, so ist klar, daß, wenn über die Abhängigkeit der Größen a und b von der Temperatur Unsicherheiten bestehen, diese sich ganz besonders auf die Ermittelung von P, s, σ als Funktion von T übertragen. Insofern ist die obige Ableitung bisher nur von theoretischem Interesse, bis über die Zustandsgleichung genügende Sicherheit herrscht (s. w. unten „Ungesättigte Dämpfe"). FITZGERALD[2] hat die CLAUSIUSsche Form der Zustandsgleichung auf die Ermittelung von P, s, σ für Alkohol nach den Versuchen von RAMSAY und YOUNG angewendet und gute Übereinstimmung gefunden. SARRAU[3] hat die VAN DER WAALSsche Formel auf Kohlensäure angewendet, nur mit dem Unterschiede, daß er statt der Konstanten a eine Temperaturfunktion einführte

$$a = k\,\varepsilon^{-T} \quad .$$

[1] Eine Modifikation dieser Berechnung s. M. THIESEN, Ztschr. f. kompr. u. flüss. Gase **1.** 13. 1897. Eine andere Art der Berechnung H. MOULIN, C. R. **130.** 1454. 1900. — [2] G. F. FRITZGERALD, Proc. Roy. Soc. **42.** 216. 1887. — [3] E. SARRAU, C. R. **101.** 994. 1145. 1895.

Digitized by Google

Beobachtungsmaterial über Spannung und spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe.

Von L. Graetz.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

Vorbemerkung.

In diesem Aufsatz ist das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial zusammengestellt, welches über die Druck- und Dichteverhältnisse der gesättigten Dämpfe vorhanden ist. Arbeiten von Bedeutung sind alle aufgenommen. Als wertlos erkanntes und überholtes Material ist fortgelassen worden, höchstens ist die Literatur dafür zitiert. Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, wieviel in diesem Gebiet nach den sorgfältigen Arbeiten von Regnault, Ramsay und Young, Battelli und S. Young noch zu leisten ist, bevor wir eine eingehende Kenntnis der gesättigten Dämpfe aller einigermaßen wichtigen Substanzen erhalten.

Die Drucke sind meistens in Millimetern Quecksilber angegeben, bei einigen Beobachtungen in Atmosphären. Die spezifischen Volumina s der gesättigten Dämpfe sind durchweg in Kubikzentimeter pro 1 g Substanz aufgeführt. Es ist stets — bis auf zwei Fälle — der Verlauf von s mit der Temperatur t, nicht mit dem Dampfdruck P angegeben. Aus den Angaben über den Dampfdruck in seiner Abhängigkeit von der Temperatur kann man zu jedem P auch das zugehörige t finden. Der reziproke Wert des spezifischen Volumens s ist die (absolute) Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes (Wasser = 1). Es ist δ auch gleich dem Gewicht in Gramm von 1 ccm des gesättigten Dampfes. Hat der gesättigte Dampf die Temperatur t und die Spannung P (mm Hg), so hat 1 ccm Luft unter denselben Verhältnissen das Gewicht

$$\delta_l = \frac{0{,}001293}{(1+\alpha t)} \frac{P}{760} \mathrm{g} \quad .$$

Das Verhältnis δ/δ_l ist die Dampfdichte l des gesättigten Dampfes (bezogen auf Luft).

Multipliziert man die auf Luft bezogenen Dampfdichten mit 28,9, so erhält man die Dampfdichte λ des gesättigten Dampfes, bezogen auf H = 1.

Sowohl die Größen l, wie die Größen λ sind in einigen Tabellen angegeben.

Multipliziert man endlich das spezifische Volumen s des gesättigten Dampfes mit dem Molekulargewicht μ, so erhält man das Molekularvolumen ω des gesättigten Dampfes (d. h. das Volumen von 1 Grammolekül), welches auch in einigen Tabellen angeführt ist.

In einigen Tabellen sind auch die spezifischen Volumina σ der Flüssigkeit unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Die angeführten Substanzen sind in Klassen geordnet, die hier, um die Auffindung zu erleichtern, vorausgeschickt sind. Die Zahlen in dieser Zusammenstellung sind auch nachher bei den einzelnen Substanzen beibehalten. Diejenigen Stoffe, für welche ausführliche Messungen vorliegen, sind hier mit fetter Schrift gedruckt.

Digitized by Google

A. Anorganische Körper.

1. **Ammoniak**
2. Argon
3. Arsenwasserstoff
4. Borchlorid
5. Brom
6. Bromwasserstoff
7. Cadmium
8. **Chlor**
9. Chlorcyan
10. Chlorsilicium
11. **Chlorwasserstoff**
12. Cyan
13. Fluorbor
14. Germaniumtetrachlorid.
15. Jod
16. Jodwasserstoff
17. **Kohlenoxyd**
18. **Kohlensäure**
19. Krypton
20. Natrium
21. Neon
22. Phosphortrichlorid
23. Phosphortrifluorid
24. Phosphorpentafluorid
25. Phosphorthiofluorid
26. **Quecksilber**
27. **Sauerstoff**
28. Schwefel
29. **Schwefelkohlenstoff**
30. **Schwefelwasserstoff**
31. **Schweflige Säure**
32. Selenwasserstoff
33. Siliciumwasserstoff
34. **Stickoxyd**
35. **Stickoxydul**
36. **Stickstoff**
37. Tellurwasserstoff
38. **Wasser**
39. Wasserstoff
40. Wismut
41. Xenon
42. Zinn
43. **Zinnchlorid**

B. Kohlenwasserstoffe.

44. Methan
45. **Äthan**
46. Propan
47. **Normales Pentan**
48. **Isopentan**
49. **Hexan**
50. **Diisopropyl**
51. **Normales Heptan**
52. **Hexamethylen**
53. **Diisobutyl**
54. **Normales Oktan**
55. Dekan
56. **Äthylen**
57. Isoamylen
58. Hexylen
59. Acetylen
60. Acetylenhydrat

C. Alkohole.

61. **Methylalkohol**
62. **Äthylalkohol**
63. **Propylalkohol**
64. Normaler Butylalkohol
65. Isobutylalkohol
66. Isoamylalkohol

D. Äther, Aldehyde, Ketone.

67. Methyläther
68. **Äthyläther**
69. Oxalsäuremethyläther
70. Äthylenglykol
71. **Aceton**

E. Ester.

72. **Methylformiat**
73. **Äthylformiat**
74. **Propylformiat**
75. Isobutylformiat
76. Isoamylformiat
77. **Methylacetat**
78. **Äthylacetat**
79. **Propylacetat**
80. Isobutylacetat
81. **Methylpropionat**
82. **Äthylpropionat**
83. Propylpropionat
84. Isobutylpropionat
85. Amylpropionat
86. **Methylbutyrat**
87. Äthylbutyrat
88. Propylbutyrat
89. Isobutylbutyrat
90. Amylbutyrat
91. **Methylisobutyrat**
92. Äthylisobutyrat
93. Propylisobutyrat
94. **Isopropylisobutyrat**
95. Isobutylisobutyrat
96. Amylisobutyrat
97. Methylvalerat
98. Äthylvalerat
99. Propylvalerat
100. Isobutylvalerat

F. Fettsäuren.

101. Ameisensäure
102. **Essigsäure**
103. Propionsäure
104. Buttersäure (n)
105. Isobuttersäure
106. Normale Valeriansäure
107. Isovaleriansäure
108. Normale Capronsäure
109. Isocapronsäure
110. Normale Heptylsäure
111. Normale Caprylsäure
112. Normale Pelargonsäure
113. Caprinsäure

G. Halogenderivate der Fettreihe.

114. Chlormethyl
115. Fluormethyl
116. **Chloräthyl**
117. Bromäthyl
118. Jodäthyl
119. Jodpropyl (n)
120. Jodisopropyl
121. Äthylidenchlorid
122. Äthylenchlorid
123. Acetyltrichlorid
124. Isomeres Acetylchlorid
125. $CH_2Cl—CCl_3$
126. $CHCl_2—CHCl_2$
127. $CHCl_2—CCl_3$
128. Dreifachchlorkohlenstoff
129. Äthylenbromid
130. Äthylidenbromochlorid
131. Äthylenbromochlorid
132. Trimethylenbromid
133. Propylenbromid
134. Monochloressigsäure
135. **Chloroform**
136. **Tetrachlorkohlenstoff**

H. Aromatische Körper.

137. **Benzol**
138. **Fluorbenzol**
139. **Chlorbenzol**
140. **Brombenzol**
141. **Jodbenzol**
142. Toluol
143. Orthoxylol
144. Metaxylol
145. Paraxylol
146. Äthylbenzol
147. Pseudocumol
148. Propylbenzol
149. Isopropylbenzol
150. Cymol
151. Isobutylbenzol
152. Phenol
153. Kresole
154. Benzoesäure
155. Methylbenzoat
156. Dibenzylketon
157. Benzaldehyd
158. Acetophenon
159. Benzoylchlorid
160. Benzylalkohol

I. Aromatische Stickstoffverbindungen.

161. Nitrobenzol
162. Nitrotoluole
163. Nitrometaxylol
164. Amidometaxylol
165. Toluidine
166. Dimethyltoluidine
167. Benzonitril

Digitized by Google

A. Anorganische Körper.

1. Ammoniak.

a) Dampfspannungen. Messungen über diese liegen vor von

Faraday	zwischen den Temperaturen	— 17,77	und + 28,33
Regnault	„ „ „	— 30	„ + 100
Pictet	„ „ „	— 30	„ + 50
Blümcke	„ „ „	— 18,5	„ + 63,5

1. Faraday[1] hat Ammoniak zuerst verflüssigt. Die von ihm gemessenen Dampfdrucke wurden von Regnault auf Millimeter Quecksilber und Celsiusgrade umgerechnet.

2. Regnault[2] machte sein Ammoniakgas, aus dem er durch Kondensation flüssiges Ammoniak herstellte, frei von Wasser und Kohlensäure, indem er es über Ätzkalk entwickelte und zunächst durch eine abgekühlte Flasche gehen ließ, welche das Wasser zurückhielt. Er machte drei Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel darstellte

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+22} + c\,\beta^{t+22} \quad ,$$

worin P in mm Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt sind. Die Konstanten haben folgende Werte

$a = 11{,}5043330$	$\log\alpha = 9{,}9996014—10$
$b = -7{,}4503520$	$\log\beta = 9{,}9939729—10$
$c = -0{,}9449674$	

3. Pictet[3] maß die Drucke mit einem Metallmanometer. Über die Reindarstellung seines Ammoniaks ist nichts angegegeben.

4. Blümcke[4] stellte Ammoniak aus Ammoniakwasser her und maß mit dem Cailletetschen Apparat.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

Faraday		Regnault		Pictet		Blümcke	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
—17,77°	1889,7	— 30°	866,09	— 30°	1,14	—18,5°	1,91
— 7,77	2667,0	— 20	1392,13	— 20	1,83	0	4,22
0	3283,0	— 10	2144,12	— 10	2,82	34,0	12,30
+ 7,22	4152,9	0	3183,34	0	4,19	63,5	28,04
+15,55	5257,8	+ 10	4574,03	+ 10	6,02		
+28,33	7620,0	20	6387,78	+ 20	8,40		
		30	8700,97	+ 30	11,44		
		40	11595,30	+ 40	15,29		
		50	15158,33	+ 50	19,98		
		60	19482,10				
		70	24675,55				
		80	30843,09				
		90	38109,22				
		100	46608,24				

[1] M. Faraday, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [2] V. Regnault, Rél. des exp. 2. 506. — [3] R. Pictet, Nouvelles Machines frigorifiques. Genève 1885. — [4] A. Blümcke, Wied. Ann. 34. 18. 1888.

Digitized by Google

b) Dichte und spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes hat DIETERICI[1] nach der Methode von YOUNG (p. 934) gemessen. Es ergab sich

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,5656	294,0	60°	1,8250	48,6
10	1,5985	206,0	70	1,8875	37,8
20	1,6342	148,0	80	1,9595	30,2
30	1,6765	108,5	90	2,0390	24,4
40	1,7227	80,9	100	2,1525	19,2
50	1,7719	62,3			

2. Argon.

a) Dampfdrucke.

1. OLSZEWSKI[2] hat für eine Reihe von Temperaturen die Dampfdrucke gemessen.

2. RAMSAY und TRAVERS[3] haben ebenfalls einige Dampfdrucke bestimmt und nach der von RAMSAY und YOUNG angegebenen Formel (p. 947) aus dem Vergleich mit Wasser für die zwischen liegenden Temperaturen berechnet.

Es ergab sich folgendes:

OLSZEWSKI		RAMSAY und TRAVERS			
t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
− 186,9°	740,5	− 194,06°	300	− 150,28°	10000
− 140,1	18010	− 189,68	500	− 143,53	14000
− 136,2	20750	− 186,10	760	− 135,64	20000
− 134,4	22650	− 183,10	1000	− 129,18	26000
− 129,5	27210	− 175,05	2000	− 122,12	34000
− 127,6	28880	− 165,73	4000	− 118,89	38000
− 121,0	38460	− 159,42	6000	− 117,40	40200
= krit. Temp.	= krit. Druck	− 154,40	8000	= krit. Temp.	= krit. Druck

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ.

BALY und DONNAN[4] haben die Dichtigkeit des flüssigen Argons δ_σ zwischen − 189 und − 183° gemessen und durch die Formel

$$\delta_\sigma = 1{,}42333 - 0{,}006467\ (T - 84)$$

dargestellt. Es ergab sich bei

$$t = -189 \quad \delta_\sigma = 1{,}4233 \quad ; \qquad t = -183^0 \quad \delta_\sigma = 1{,}3845 \quad .$$

3. Arsenwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Arsenwasserstoff wurde von FARADAY[5] verflüssigt und es wurden von ihm zugleich die Verflüssigungsdrucke gemessen. Seine Resultate sind folgende

---

[1] C. DIETERICI, Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie. 11. 21. 1904. — [2] K. OLSZEWSKI, Phil. Trans. 1895 A. p. 258. — [3] W. RAMSAY und M. W. TRAVERS, Ztschr. f. phys. Chem. 38. 670. 1901. — [4] BALY u. DONNAN, Journ. Chem. Soc. 81. 907. 1902. — [5] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155.

Digitized by Google

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
− 59,4°	0,94	−12,2°	6,24
− 46,6	1,73	0	8,95
− 30,6	3,32	10	11,56
− 17,8	5,21	15,1	13,19

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe.
Vakat.

4. Borchlorid.

a) Dampfspannung. REGNAULT[1] benutzte ein Borchlorid, welches dadurch dargestellt war, daß trockenes Chlor über ein in einer Porzellanröhre erhitztes Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle strich. Die Flüssigkeit, die in einer Kältemischung kondensiert war, wurde, da sie viel Chlor enthielt, mit etwas Quecksilber geschüttelt und dann im leeren Raume zum Sieden gebracht, wodurch die Färbung verschwand. Es wurde nur eine Reihe von Beobachtungen gemacht und diese durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+27} + c\,\beta^{t+27}$$

dargestellt, worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt ist und die Konstanten folgende Werte haben

$a = 4{,}8139298$	$\log\alpha = 9{,}9965575-10$
$b = -2{,}7690345$	$\log\beta = 9{,}9770709-10$
$c = +0{,}0120096$	

Der Verlauf der Dampfspannungen ist durch folgende Zahlen dargestellt:

t (Quecksilberthermometer)	P mm Hg	t (Quecksilberthermometer)	P mm Hg
− 30°	98,25	40°	1535,25
− 20	159,46	50	2042,25
− 10	250,54	60	2658,52
0	381,32	70	3392,12
+ 10	562,94	80	4248,28
+ 20	807,50	85	4720,11
+ 30	1127,50		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

5. Brom.

a) Dampfspannung. RAMSAY und YOUNG[2] haben für reines Brom [mit Phosphorsäure getrocknet (Siedepunkt 58,75 bei 760 mm)] folgende Dampfspannungen gefunden:

P (mm Hg)	Temperatur	Zustand	P (mm Hg)	Temperatur	Zustand
20	−16,65°	fest	150	16,95°	flüssig
25	−14,0	"	200	23,45	"
30	−12,0	"	300	33,05	"
35	−10,05	"	400	40,45	"
40	− 8,4	"	500	46,8	"
45	− 7,0	"	600	51,95	"
50	− 5,05	flüssig	700	56,3	"
100	+ 8,20	"	760	58,75	"

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2**. 479. — [2] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **49**. 453. 1886. S. die Berechnungen von K. TSURUTA, Phys. Ztschr. **1**. 417. 1900.

Digitized by Google

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

6. Bromwasserstoff.

Der normale Siedepunkt ist nach ESTREICHER[1] — 64,9°, die kritische Temperatur + 91,8°.

7. Cadmium.

a) Dampfspannung. BARUS[2] fand folgende Dampfspannungen:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
549°	22	639°	105	706°	292	750°	517
552	25	667	157	724	355	760	624
565	26	681	189	729	381	766	656
574	32	702	262	745	489	770	766
620	75						

Sie ließen sich durch die Formel

$$\log P = 2063 - \frac{7443}{T} - 3{,}868 \log T$$

darstellen.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

8. Chlor.

a) Dampfspannungen. Hierüber ist eine sehr ausführliche Untersuchung von KNIETSCH[3] vorhanden. Über die Reindarstellung des Chlors ist die Arbeit selbst nachzusehen. Die eine Beobachtung von FARADAY[4], daß Chlor bei 15,6° den Druck von 4 Atm. ausübt, stimmt nicht gut mit den Angaben von KNIETSCH, welcher bei dieser Temperatur mehr als 5 Atm. findet.

Die Dampfspannungen sind folgende:

t	P	t	P
— 88°	37,5 mm	20°	6,62 Atm.
— 80	62,5 „	30	8,75 „
— 70	118 „	40	11,50 „
— 60	210 „	50	14,70 „
— 50	350 „	60	18,60 „
— 40	560 „	70	23,00 „
— 37,6	760 „	80	28,40 „
— 30	1,20 Atm.	90	34,50 „
— 20	1,84 „	100	41,70 „
— 10	2,63 „	110	50,80 „
0	3,66 „	120	60,40 „
+ 10	4,95 „	130	71,70 „
		146 = krit. Temp.	93,50 „ = krit. Druck

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

[1] TH. ESTREICHER, Ztschr. f. phys. Chem. 20. 605. 1896. — [2] C. BARUS, Phil. Mag. (5) 29. 141. 1890. — [3] R. KNIETSCH, LIEB. Ann. 259. 100. 1890. — [4] M. FARADAY, Phil. Trans. 113. 189. 1823.

Digitized by Google

9. Chlorcyan.

a) Dampfspannung. REGNAULT[1] erhielt Chlorcyan, indem er eine Mischung von Quecksilbercyanid mit kristallisiertem Chlorhydrat erhitzte. Das erhaltene Gas wurde durch Chlorcalcium getrocknet und durch eine Kältemischung kondensiert. Die Flüssigkeit erstarrt bei — 7,04°. REGNAULT stellte eine Beobachtungsreihe an und drückte die Resultate durch die Formel aus

$$\log P = a + b\alpha^{t+30} + c\beta^{t+30} ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden (Queksilberthermometer) angegeben ist und die Konstanten folgende Werte haben

$a = 6{,}7987932$	$\log\alpha = 9{,}9983200 - 10$
$b = -4{,}5778773$	$\log\beta = 9{,}9762571 - 10$
$c = -0{,}3863952$	

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t Quecksilber-thermometer	P mm Hg	t Quecksilber-thermometer	P mm Hg
— 30°	68,30	30°	1427,43
— 20	148,21	40	1987,96
— 10	270,51	50	2719,29
0	444,11	60	3674,14
+ 10	681,92	70	4873,19
20	1001,87	75	2594,58

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

10. Chlorsilicium.

a) Dampfspannung. REGNAULT[2] stellte sein Chlorsilicium auf dem gewöhnlichen Wege dar und destillierte es über Quecksilber. Er machte nur eine Reihe von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+26}$$

darstellte, worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden des Quecksilberthermometers gemessen ist und die Konstanten folgende Werte haben

$a = 4{,}5959425$	$\log\alpha = 9{,}9965260 - 10$
$b = -3{,}3287708$	

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t Quecksilber-thermometer	P mm Hg	t Quecksilber-thermometer	P mm Hg
— 25°	19,66	30°	294,49
— 20	26,49	40	429,08
— 10	46,46	50	607,46
0	78,02	60	837,23
10	125,90	65	973,74
20	195,86		

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. 2. 482. — [2] V. REGNAULT, ibid. 2. 474.

Digitized by Google

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

11. Chlorwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Hierüber sind Messungen von FARADAY und ANSDELL vorhanden.

1. FARADAY[1] hat Chlorwasserstoff zuerst kondensiert und die Dampfdrucke zwischen — 73° und + 4° bestimmt. Seine Angaben für die Drucke sind erheblich zu groß.

2. ANSDELL[2] bestimmte mittels der CAILLETET-Pumpe die Dampfspannungen zwischen + 4 und + 51,25 (kritische Temperatur). Er stellte Chlorwasserstoff durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Salmiak her.

3. Der normale Siedepunkt ist nach ESTREICHER[3] — 83,7, die kritische Temperatur + 51,5°. Die Resultate sind folgende:

FARADAY		ANSDELL	
t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
— 73,3°	1,80	—	—
— 62,2	3,12	—	—
— 45,5	6,30	—	—
— 34,4	9,22	—	—
— 23,3	12,82	—	—
— 17,8	15,04	—	—
— 3,9	23,08	—	—
+ 4,4	40,00	4,0°	29,8
—	—	13,8	37,75
—	—	22,0	45,75
—	—	33,4	58,85
—	—	44,8	75,20
—	—	50,56	85,33
		51,25 = krit. Temp.	86,0 = krit. Druck

b) Spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe s. Über dieses liegen nur Messungen von ANSDELL (oben Nr. 2) vor, der aber s nicht in Kubikzentimeter pro 1 g Substanz angibt, sondern vielmehr in Bruchteilen des Anfangsvolumens bei 1 Atmosphärendruck. Die Zahlenwerte sind folgende:

t (C°)	s (für 1 Atm. = 1)	t	s (für 1 Atm. = 1)
4°	1 : 38,89	33,4°	1 : 105,98
9,25	1 : 45,75	39,4	1 : 134,33
13,8	1 : 53,19	44,8	1 : 168,67
18,1	1 : 61,17	48,0	1 : 197,60
22,0	1 : 70,06	49,4	1 : 224,96
26,72	1 : 82,94		

12. Cyan.

a) Dampfspannung. CHAPPUIS und RIVIÈRE[4] haben die Dampfspannungen über flüssigem Cyan gemessen und dabei etwas andere Zahlen erhalten, wie FARADAY[5] und BUNSEN, was, wie sie meinen, daher kommt, daß ihre Substanz

[1] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [2] G. ANSDELL, Chem. News **41**. 75. 1881. — [3] TH. ESTREICHER, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 605. 1896. — [4] J. CHAPPUIS und RIVIÈRE, C. R. **104**. 1504. 1881. — [5] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155.

Digitized by Google

von Stickstoff frei war, was bei FARADAY und BUNSEN nicht der Fall war. Ihre Resultate stimmen nur auf 3 bis 4 Prozent mit denen von BUNSEN und FARADAY überein.

CHAPPUIS u. RIVIÈRE		FARADAY			
t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
− 20,7°	750	− 17,8°	1,25	+ 10,0°	3,28
0	1800	− 12,2	1,35	+ 23,3	4,79
5	2150	− 6,7	1,89	+ 39,4	7,50
10	2570				
15	3070				

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

13. Fluorbor.

a) Dampfspannungen. FARADAY[1] hat die Dampfspannungen des Fluorbors folgendermaßen bestimmt:

t (C°)	P (Atm.)
− 73,3°	4,61
− 63,3	7,50
− 54,4	10,00
− 52,2	11,54

b) Spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

14. Germaniumtetrachlorid.

a) Dampfspannungen. NILSON und PETTERSON[2] haben Germaniumtetrachlorid rein dargestellt und im CAILLETETschen Apparat auf seine Dampfspannungen untersucht. Sie fanden

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
10,7°	0,073 (= 55,5 mm)	202,8°	11,5
30,0	0,151 (= 114,8 „)	215,0	15,0
40,0	0,231 (= 175,6 „)	234,2	21,5
50,0	0,33 (= 253,5 „)	244,5	26
60,0	0,50 (= 380 „)	255	28
70,7	0,67 (= 507 „)	266	32,5
86,0	1,0	276,9 =	38 =
185,0	7,0	krit. Temp.	krit. Druck

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

---

[1] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [2] L. F. NILSON u. O. PETTERSON, Ztschr. f. phys. Chem. 1. 38. 1883.

Digitized by Google

15. Jod.

a) Dampfspannung. RAMSAY und YOUNG[1] haben für reines Jod (Siedepunkt 185,5 bei 760 mm) die Dampfspannungen in folgender Weise bestimmt:

Druck mm	Temperatur C°	Zustand	Druck mm	Temperatur C°	Zustand
20	+ 85,00°	fest	200	137,05°	flüssig
30	92,02	„	300	150,70	„
50	102,15	„	400	160,90	„
70	109,05	„	500	169,05	„
90	164,15	„	600	176,00	„
100	117,00	flüssig	700	182,00	„
150	128,90	„	760	185,30	„

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

16. Jodwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Diese wurden von FARADAY[2] gemessen und ergaben

FARADAY	
t (C°)	P (Atm.)
− 17,8°	2,09
0	3,97
15	5,89

Der normale Siedepunkt ist nach ESTREICHER[3] — 34,1°, die kritische Temperatur + 150,7°.

b) Spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

17. Kohlenoxyd.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI und von BALY und DONNAN.

1. WROBLEWSKI[4] bereitete das Kohlenoxyd durch Erhitzen von Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Er stellte sowohl Messungen bei hohem Druck in der Nähe der kritischen Temperatur (— 141,1°), wie auch bei Drucken unterhalb 1 Atmosphäre (normaler Siedepunkt — 190°) an. Bei etwa — 199° erstarrt das Kohlenoxyd.

2. OLSZEWSKI[5] bereitete das Kohlenoxyd aus Oxalsäure und Schwefelsäure und befreite es von Kohlensäure durch Ätznatron und Ätzkali. Die Substanz war vollkommen frei von Kohlensäure. Später[6] stellte er es auch aus Ameisensäure und Schwefelsäure her.

3. BALY und DONNAN[7] stellten die Substanz ebenfalls aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure her, reinigten sie durch Natrium und trockneten sie durch Phosphorpentoxyd.

---

[1] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49. 453. 1886. S. auch V. v. RICHTER, Chem. Ber. 1886. p. 1060. Berechnungen darüber hat angestellt K. TSURUTA, Phys. Ztschr. 1. 417. 1900. — [2] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [3] TH. ESTREICHER, Ztschr. f. phys. Chem. 20. 605. 1896. — [4] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25. 399. 404. 1885. — [5] K. OLSZEWSKI, C. R. 99. 706. 1884. — [6] K. OLSZEWSKI, ibid. 100. 350. 1885. — [7] E. C. C. BALY u. F. G. DONNAN, Journ. Chem. Soc. 81. 902. 1902.

Digitized by Google

Die Resultate sind folgende:

WROBLEWSKI		OLSZEWSKI		BALY und DONNAN	
t (C° Wasserstoff-thermometer)	P	t (C° Wasserstoff-thermometer)	P	t (C° Wasserstoff-thermometer)	P (mm)
– 201,6°	40 mm (fest)	– 220,5°	4 mm	– 205°	114,30
– 198,83	100 „	– 207,0	100 „	– 200	248,80
– 197,5	160 „		(Erstarr.-P.)	– 195	483,96
– 190	735 „	– 190,0	1 Atm.	– 191	772,35
		– 172,6	4,6 „	– 190	863,06
– 159,7°	12,80 Atm.	– 168,2	6,3 „	– 185	1429,98
– 157,96	13,95 „	– 155,7	14,8 „	– 183	1722,63
– 155,80	15,54 „	– 154,4	16,1 „		
– 154,78	16,21 „	– 152,0	18,1 „		
– 151,95	18,6 „	– 150,0	20,4 „		
– 149,63	22,38 „	– 148,6	21,5 „		
– 147,73	23,58 „	– 147,7	23,4 „		
– 145,55	27,42 „	– 145,3	25,7 „		
– 143,87	29,99 „	– 139,5 =	35,5 „ =		
– 141,26	34,42 „	krit. Temp.	krit. Druck		
– 140,2 =	39 „ =				
krit. Temp.	krit. Druck				

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ.

BALY und DONNAN[1] geben für δ_σ bei tiefen Temperaturen zwischen – 205 und – 184° die Gleichung:

$$\delta_\sigma = 0{,}8558 - 0{,}0042\,(T - 68) \quad .$$

Es war

t (C°)	δ_σ
– 205°	0,8558
– 200	0,8348
– 195	0,8138
– 190	0,7928
– 185	0,7718

18. Kohlensäure.

a) Dampfspannung. Die Dampfspannungen der flüssigen Kohlensäure wurden gemessen:

von FARADAY zwischen – 79,44° und 0°,
von REGNAULT zwischen – 25° und + 30° (s. unten),
von ANDREWS zwischen 0° und der kritischen Temperatur 31,0°,
von CAILLETET zwischen – 80° und – 34°,
von AMAGAT zwischen 0° und 31,35° (kritische Temperatur),
von KUENEN und ROBSON zwischen – 78 und 0°,
von VILLARD zwischen 0 und 20°.

1. FARADAY[2], der die Kohlensäure zuerst verflüssigt hat, bestimmte auch ihre Dampfspannungen, die von REGNAULT dann auf Celsiusgrade und Millimeter Hg umgerechnet wurden.

2. REGNAULT[3] hat mit Kohlensäure zwei Versuchsreihen angestellt, ohne zu wissen, daß die Kohlensäure oberhalb 32° kein Dampf mehr ist, da der kritische Punkt überschritten ist. Seine Versuche konnten ihm direkt den kritischen Zustand nicht zeigen, da er undurchsichtige Metallgefäße benutzte. Wohl aber ergaben

[1] E. C. C. BALY u. F. G. DONNAN, Journ. Chem. Soc. 81. 913. 1902. — [2] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [3] V. REGNAULT, Rél. des exp. 2. 618.

Digitized by Google

ihm die Versuche, daß der Verlauf der Kurve oberhalb 25° ein ganz anderer ist, wie ihn alle anderen Substanzen zeigten. Seine Beobachtungen gingen von — 25° bis + 45°. Er stellte sie durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+26} + c\,\beta^{t+26}$$

dar, worin P in mm Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt sind, und worin die Konstanten folgende Werte haben.

$a = 5{,}6771989$	$\log \alpha = 9{,}9947089 - 10$
$b = -2{,}2651888$	$\log \beta = 9{,}9910406 - 10$
$c = 0{,}6888085$	

Es sind unten nur die Zahlen bis 30° angegeben.

3. ANDREWS[1], der die Isotermenmethode benutzte, konnte aus seinen älteren und neueren Versuchen die Maximalspannung bei verschiedenen Temperaturen entnehmen.

4. CAILLETET[2] verflüssigte die Kohlensäure in seinem Apparat bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte die zugehörigen Verflüssigungsdrucke. Diese sind wohl etwas unsicher.

5. AMAGAT[3] untersuchte die Kohlensäure nach der Isothermenmethode und leitete daraus die Maximaldrucke und die spezifischen Volumina ab. Über die Verwertung dieser Resultate, insbesondere für die Kälteindustrie hat MOLLIER[4] ausführliche Rechnungen und Tabellen publiziert.

6. KUENEN und ROBSON[5] haben insbesondere für tiefe Temperaturen die Dampfspannungen der Kohlensäure mit dem DUCRETETschen Apparat festgelegt. Zwischen — 78,32 und — 56,24° war die Kohlensäure fest. Der Tripelpunkt ergab sich bei — 56,18°. Die Flüssigkeit war sorgfältig gereinigt. Die Temperaturen wurden mit einem Platinthermometer gemessen und auf das Luftthermometer reduziert.

7. VILLARD[6] hat nahezu dieselben Resultate wie AMAGAT erhalten.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

FARADAY		CAILLETET		KUENEN u. ROBSON	
t	P (mm Hg)	t	P (Atm.)	t (C° Luftthermometer)	P (Atm.)
— 79,44°	869	— 80°	1,00	— 78,32°	1,00 fest
— 77,22	1036	— 70	2,08	— 75	1,28
— 70,50	1737	— 60	3,90	— 70	1,88
— 63,88	2843	— 50	6,80	— 60	3,97 fest, 4,30 flüssig
— 59,44	3505	— 40	10,25	— 55	5,35 flüssig
— 48,48	5852	— 34	12,70	— 50	6,60
— 36,66	9595			— 40	9,82
— 30,55	11773			— 30	14,0
— 26,11	13564			— 20	19,3
— 20,00	16367			— 10	26,0
— 15,00	18859			0	34,3
— 12,22	20437				
— 9,44	22167				
— 5,00	25260				
— 0	29337				

[1] TH. ANDREWS, Proc. Roy. Soc. **24.** 455. 1876. — [2] L. CAILLETET, C. R. **112.** 1170. 1890. — [3] H. AMAGAT, C. R. **114.** 1093. 1322. 1892. — [4] R. MOLLIER, Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie. Heft 4 u. 5. 1895; **3.** 7 ff. 1896. S. auch die Berechnungen von J. J. VERSCHAFFELT, Comm. Phys. Lab. Leyden Nr. 55. 9 ff. 1899 bis 1900. — [5] J. P. KUENEN und W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) **3.** 149. 1902. — [6] P. VILLARD, Ann. chim. phys. (7) **10.** 394. 1897.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Regnault		Andrews		t (C°)	Amagat	Villard
t	P (mm Hg)	t (C°)	P (Atm.)		P (Atm.)	P (Atm.)
− 25°	13007,02	0°	35,04	0°	34,3	34,25
− 20	15142,44	5,45	40,44	10	44,2	44,35
− 10	20340,20	11,45	47,04	20	56,3	56,30
0	26906,10	16,92	53,77	30	70,7	—
10	34998,65	22,22	61,13	30,5	71,5	—
20	44716,58	25,39	65,78	31,0	72,3	—
30	56119,05	28,30	70,39	31,35 = krit. Temp.	72,9 = krit. Druck	
Bei − 78,2° ist der Druck 760 mm		31,21 = krit. Temp.	77,0 = krit. Druck			

b) Spezifisches Volumen s und Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit.

Messungen darüber liegen von folgenden Beobachtern vor:

1. Cailletet und Mathias[1], welche nach ihrem oben (p. 934) angegebenen Verfahren die Dichte des gesättigten Dampfes der Kohlensäure bestimmt haben, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit. Sie haben auch die Dichtigkeit der Flüssigkeit bestimmt. Die Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe ließ sich darstellen durch die Formel

$$\delta = 0,5668 - 0,00426\,t - 0,084\sqrt{31 - t} \quad .$$

Die Dichtigkeit der Flüssigkeit ließ sich darstellen durch

$$\delta = 0,350 + 0,0035\,t + 0,101\sqrt{31 - t} \quad .$$

2. Von Amagat (l. c.), der die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und auch die Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit aus den von ihm bestimmten Isothermen abgeleitet hat;

3. Von Behn[2], der die Dichtigkeit δ_s der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke ihrer gesättigten Dämpfe neuerdings bis − 60° nach der Schwimmermethode untersuchte.

Die Resultate sind folgende:

Cailletet und Mathias		Amagat			Behn	
Temp. t (C°)	Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe δ (bez. auf Wasser)	Temp. t (C°)	Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bezogen auf Wasser)	Temp. t (C°)	Dichtigkeit δ_s der Flüssigkeit (bezogen auf Wasser)
− 29,8°	0,0352	0°	0,096	0,914	− 60°	1,191
− 21,8	0,0526	10	0,133	0,856	− 50	1,154
− 12,0	0,0692	20	0,190	0,766	− 40	1,116
− 1,4	0,0953	25	0,240	0,703	− 30	1,075
+ 8,2	0,1304	30	0,334	0,598	− 20	1,031
+ 17,3	0,1835	30,5	0,356	0,574	− 10	0,981
+ 25,0	0,2543	31	0,392	0,536	0	0,925
+ 30,2	0,3507	31,35 = krit. Temp.	0,464 = krit. Dichte	0,464	+ 10	0,860
					20	0,772
					30	0,598

[1] L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de Phys. (2) 5. 549. 1886. — [2] U. Behn, Wied. Ann. 3. 733. 1900.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Cailletet und Mathias			
Temp. t (C°)	Dichtigkeit d. Flüssigkeit δ_σ (bezogen auf Wasser)	Temp. t (C°)	Dichtigkeit d. Flüssigkeit δ_σ (bezogen auf Wasser)
− 34,0	1,057	+ 6,8	0,868
− 23,0	0,998	+ 16,5	0,788
− 11,5	0,966	+ 22,2	0,726
− 1,6	0,910		

19. Krypton.

a) Dampfspannungen. Ramsay und Travers[1] haben bei Krypton den Dampfdruck bei einigen Temperaturen bestimmt, bis zur kritischen Temperatur und dann nach der Regel von Ramsay und Young (p. 947) dieselben für die zwischenliegenden Temperaturen berechnet.

Die beobachteten Dampfspannungen sind folgende:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
−188,8°	9,0	− 71,5°	31621
−184,4	17,4	− 68,9	34693
−160,3	386,6	− 66,6	37006
−102,1	11970	− 63,5 =	41240 =
− 75,1	28808	krit. Temp.	krit. Druck
− 72,0	30837		

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.

Vakat.

20. Natrium.

a) Die Dampfspannungen über metallischem Natrium wurden von Gebhardt[2] zwischen 380° und 570° gemessen. Die erhaltenen Werte sind folgende:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
380°	1,2	500°	8,6
400	1,4	520	12,4
420	2,0	540	18,5
440	2,9	560	33,2
460	4,2	570	80,0
480	6,1		

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.

Vakat.

21. Neon.

Neon ist in der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes ein fester Körper. Der Dampfdruck wurde von Travers, Senter und Jacquerod[3] bei zwei Temperaturen gemessen.

t C° (Heliumthermometer)	P (mm)
− 257,38°	2,4
− 252,63	12,8

[1] W. Ramsay u. M. W. Travers, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 669. 1901. — [2] A. Gebhardt, Diss. Erlangen 1904; Beibl. **29**. 945. 1903. — [3] M. W. Travers, G. Senter und A. Jacquerod, Proc. Roy. Soc. **70**. 484. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 455. 1903.

Digitized by Google

22. Phosphortrichlorid.

a) Dampfspannung. REGNAULT[1] reinigte das flüssige Phosphortrichlorid durch Destillation über Quecksilber. Er machte bloß eine Reihe von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^t$$

darstellte, worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden (Quecksilberthermometer) angegeben sind und die Konstanten folgende Werte haben

$$a = 4{,}7479108 \quad b = -3{,}1683558 \quad \Big| \quad \log\alpha = 9{,}9968895 - 10$$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t (Quecksilberthermometer)	P mm Hg	t (Quecksilberthermometer)	P mm Hg
0°	37,98	50°	341,39
10	62,88	60	485,63
20	100,55	70	674,23
30	154,65	75	787,61
40	233,78		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

23. Phosphortrifluorid, PFl_3.

MOISSAN[2] zeigte, daß PFl_3 durch 180 Atmosphären weder bei 24° noch bei 8° verflüssigt werden kann. Dagegen wird es bei −10° schon durch 40 Atmosphären kondensiert.

24. Phosphorpentafluorid, PFl_5.

MOISSAN[3] zeigte, daß PFl_5 bei 16° unter dem Drucke von 46 Atmosphären flüssig wird. Bei etwas erniedrigtem Drucke wird es fest.

25. Phosphorylthiofluorid.

a) Dampfspannungen. THORPE und RODGER[4] haben Thiophosphorylfluorid im DEWARschen Apparat verflüssigt und folgende Dampfspannungen gefunden:

t (C°)	P (Atm.)
3,8°	7,6
10,0	9,4
13,8	10,3
20,3	13,0

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe.
Vakat.

26. Quecksilber.

a) Dampfspannungen.

1. REGNAULT[5] stellte mit Quecksilber Versuche nach der dynamischen Methode an und drückte die Resultate durch die Formel aus

$$\log P = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t \quad ,$$

[1] V. REGNAULT, Rél. de exp. **2.** 477. — [2] H. MOISSAN, Ann. Chim. Phys. (2) **6.** 433. 1885. — [3] H. MOISSAN, C. R. **101.** 1890. 1880. — [4] T. E. THORPE und J. W. RODGER, Journ. Chem. Soc. **88.** 306. 1889. — [5] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 506.

Digitized by Google

wo P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden, am Luftthermometer gemessen, zu nehmen sind. Die Konstanten haben folgende Werte:

$a = 5{,}6640459$	$\log\alpha = 9{,}9987562 - 10$
$b = -7{,}7449870$	$\log\beta = 9{,}9880938 - 18$
$c = 0{,}3819711$	

2. YOUNG[1] hat die Dampfspannungen des Quecksilbers in der Nähe des normalen Siedepunkts genau bestimmt und eine Tabelle von 180° bis 480° berechnet, indem er von der oben (p. 947) erwähnten Formel Gebrauch machte,

$$R' = R_0 + c(t - t_0) \quad ,$$

mittels welcher er die Spannungen des Quecksilberdampfes mit denen des Wasserdampfes verglich. Die Formel nahm hier die Gestalt an

$$R = 1{,}6004 + 0{,}000882\,t \quad ,$$

worin R das Verhältnis der absoluten Temperaturen des Quecksilbers zu dem des Wassers bei gleichem P, und t die gewöhnliche Temperatur des Wassers ist.

3. CAILLETET, COLARDEAU und RIVIÈRE[2] haben die Dampfdrucke des Hg bei höheren Temperaturen gemessen. Ihre Resultate zwischen 400° und 880° sind in der folgenden Tabelle enthalten. Ihre Methode und ihr Apparat sind oben (p. 920) angegeben. Den kritischen Punkt konnten sie nicht erreichen, weil bei den hohen Temperaturen die Eisenwände ihres Apparats für Quecksilber durchlässig waren.

Die so bestimmten Werte sind folgende:

t (C°)	REGNAULT P (mm Hg)	YOUNG P (mm Hg)	t (C°)	REGNAULT P (mm Hg)	YOUNG P (mm Hg)	CAILLETET, COLARDEAU, RIVIÈRE P (Atm.)
0*	0,0200	—	360*	797,74	803,7	—
20	0,0372	—	370	954,65	954,7	—
40	0,0767	—	380	1139,65	1127,5	—
60	0,1643	—	390	1346,71	1325,0	—
80	0,3528	—	400	1587,96	1548,5	2,1
100	0,7455	—	410	1863,73	1801,0	—
120	1,5341	—	420	2177,53	2085,0	—
140	3,0592	—	430	2533,01	2402,5	—
160	5,9002	—	440	2933,99	2757,0	—
180	11,00	8,41	450	3384,35	3150,5	4,25
200	19,90	16,81	460	3888,14	3586,0	—
210	26,35	23,22	470	4449,45	4067,0	—
220	34,70	31,64	480	5072,43	4596,0	—
230	45,35	42,56	490	5761,32	—	—
240	58,82	56,55	500	6520,25	—	8
250	75,75	74,26	510	7253,44	—	—
260	96,73	96,46	520	8264,96	—	—
270	123,01	124,0	550	—	—	13,8
280	155,17	157,8	600	—	—	22,3
290	194,46	198,9	650	—	—	34
300	242,15	248,6	700	—	—	50
310	299,69	308,0	750	—	—	72
320	368,73	378,5	800	—	—	102
330	450,91	461,7	850	—	—	137,5
340	548,43	559,1	880	—	—	162
350	663,18	672,5				

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59.** 629. 1891. — [2] L. CAILLETET, E. COLARDEAU und A. RIVIÈRE, C. R. **130.** 1585. 1900.

Digitized by Google

4. Wie oben (p. 918) erwähnt, sind die REGNAULTschen Zahlen bei tiefen Temperaturen sehr unsicher und es wurden zunächst von HAGEN[1], dann von HERTZ und RAMSAY und YOUNG ganz andere Werte für die niederen Temperaturen abgeleitet.

5. HERTZ[2] fand durch Berechnung nach der DUPRÉschen Formel aus seinen Beobachtungen bei tiefen Temperaturen viel kleinere Zahlen, nämlich

t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
0°	0,00019	120°	0,779
10	0,00050	130	1,24
20	0,0013	140	1,93
30	0,0029	150	2,93
40	0,0063	160	4,38
50	0,013	170	6,41
60	0,026	180	9,23
70	0,050	190	13,07
80	0,093	200	18,25
90	0,165	210	25,12
100	0,285	220	34,90
110	0,478		

6. RAMSAY und YOUNG[3] haben nach ihrer oben (p. 919) angegebenen Methode die Dampfspannungen des Quecksilbers bei 220°, 280°, 448° bestimmt und aus den Resultaten

t	P (mm Hg)
220,15°	34,40
280,20	157,15
447	2896,9

die Konstanten der REGNAULTschen Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-160}$$

berechnet zu

$$a = 4{,}493745 \qquad b = -3{,}890276 \qquad \log\alpha = 1{,}9980029$$

Daraus berechnen sie folgende Tabelle für die tiefen Temperaturen, die gut mit den Zahlen von HERTZ stimmt.

t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
40°	0,008	90°	0,160	140°	1,763
50	0,015	100	0,270	160	4,013
60	0,029	110	0,445	180	8,535
70	0,052	120	0,719	200	17,015
80	0,092	130	0,937	220	31,957

7. Durch direkte Messungen bestimmte PFAUNDLER[4] nach der oben p. 920 angegebenen Methode folgende Spannungen, die mit den von HERTZ berechneten ausgezeichnet übereinstimmen:

[1] E. HAGEN, WIED. Ann. **16.** 610. 1882. — [2] H. HERTZ, ibid. **17.** 193. 1882. — [3] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **49.** 37. 1881. — [4] L. PFAUNDLER, WIED. Ann. **63.** 36. 1897.

Digitized by Google

t (C°)	P (mm Hg)
15°	0,00081
56,3	0,01801
98,8	0,26305

8. GEBHARDT[1] hat die Dampfspannungen von Quecksilber im Intervall 130° bis 310° gemessen und Zahlen erhalten, die zwischen denen von HERTZ einerseits und RAMSAY und YOUNG andererseits liegen. Es ergab aus

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
130°	1,1	230°	44,9
140	1,8	240	58,5
150	2,8	250	77,0
160	4,3	260	100,0
170	6,3	270	120,0
180	9,2	280	158,5
190	13,0	290	199,5
200	17,7	300	249,0
210	24,0	310	309,0
220	33,4		

9. Innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen des Barometerdrucks berechnete YOUNG (l. c.) von 680 mm bis 800 mm folgende Siedetemperaturen

t (C°)	P	t (C°)	P	t (C°)	P
350°	672,5	354°	722,7	358°	775,9
351	684,8	355	735,7	359	789,7
352	697,3	356	749,0	360	803,7
353	709,9	357	762,3		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

27. Sauerstoff.

a) Dampfspannungen. Für Sauerstoff liegen Messungen von folgenden Beobachtern vor.

1. WROBLEWSKI[2] maß sie einerseits zwischen — 200 und — 181,5°, andererseits zwischen — 145 und — 125°. Den normalen Siedepunkt bestimmte er[3] zu — 182,45°.

2. OLSZEWSKI[4] zwischen — 211,5 und — 146,8 und zwischen — 180 und — 118°.

3. ESTREICHER[5] zwischen — 211 und — 182°.

4. TRAVERS, SENTER und JACQUEROD[6] bestimmten mit größter Sorgfalt die Dampfdrucke zwischen — 194 und — 183°. Der reine Sauerstoff war aus Kaliumpermanganat hergestellt und befand sich in flüssiger Luft. Die Messung geschah nach der statischen Methode. Die Temperaturen wurden sowohl mit dem

[1] A. GEBHARDT, Diss. Erlangen 1904; Beibl. 29. 945. 1903. — [2] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25. 371. 1885. — [3] S. v. WROBLEWSKI, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. 1888. — [4] K. OLSZEWSKI, C. R. 100. 351. 1885; s. WIED. Ann. 59. 186. 1896. — [5] TH. ESTREICHER, Phil. Mag. (5) 40. 454. 1895. — [6] M. W. TRAVERS, G. SENTER, A. JACQUEROD, Proc. Roy. Soc. 70. 484. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. 45. 416. 1903.

Digitized by Google

Heliumthermometer, wie mit dem Wasserstoffthermometer gemessen. An dem Heliumthermometer erwies sich die Temperatur durchweg um 0,1° höher als am Wasserstoffthermometer. Wendet man ein Sauerstoffthermometer mit konstantem Volumen an[1], so zeigt dieses bei Füllungen mit Sauerstoff zwischen 336 und 1000 mm um 0,7 bis 1,5° höhere Temperaturen an als das Heliumthermometer, bei zirka — 186 bis — 193°.

5. Baly[2] bestimmte den Siedepunkt des Sauerstoffs bei 760 mm zu 90,96° absolut, also = — 182,04 und bestimmte ferner den Druck des Sauerstoffs bei der Temperatur des siedenden Stickstoffes, nämlich $P = 171$ mm bei $T = -194,92$. Er interpolierte aus diesen Zahlen nach der Regel von Ramsay und Young (oben p. 947) die Dampfspannungskurve. Seine Zahlen scheinen aber einen konstanten Fehler zu enthalten, da der normale Siedepunkt des Sauerstoffes um zirka 0,8° tiefer liegt.

6. Bestelmeyer[3] hat direkt nachgewiesen, daß bei flüssigem Sauerstoff auch Siedeverzüge von mehreren Zehntelgrad vorkommen und daß man daher die Temperaturen nicht in der Flüssigkeit, sondern im Dampf messen muß. Er bestimmte die Temperaturen mit geeichten Platinthermometern. Seine Messungen geschahen nach der dynamischen Methode und gaben in den Temperaturen einige Zehntelgrade Unterschied gegen die von Travers, Senter, Jacquerod. Einige von ihm bestimmte Werte sind unten angeführt.

Die Resultate sind folgende:

Wroblewski	
t (C°) (Thermoelement)	P
— 200,4°	20 mm
— 195,3	58 „
— 190,5	100 „
— 190,0	160 „
— 182,45	1 Atm.
— 145,89	16,37 „
— 140,46	23,28 „
— 135,1	29,46 „
— 130,1	34,86 „
— 125,2	41,15 „
— 123,7	43,5 „

Estreicher	
t C° (Wasserstoffthermometer)	P (mm Hg)
— 211,2°	7,5
— 209,5	11,5
— 208,6	14,5
— 204,8	31,8
— 201,1	61,8
— 198,7	91,8
— 195,9	141,8
— 194,0	179,1
— 190,5	279,1
— 185,8	479,1
— 183,3	629,1
— 182,56	743,8

Olszewski	
t C° (Wasserstoffthermometer)	P
—	4 mm Hg (noch flüssig)
— 211,5°	9 mm Hg
— 181,4	1,00 Atm.
— 175,4	2,16 „
— 166,1	4,25 „
— 159,9	6,23 „
— 155,6	8,23 „
— 151,6	10,24 „
— 148,6	12,3 „
— 146,8	13,7 „
— 130,3	32,6 „
— 129,0	34,4 „
— 128,0	36,3 „
— 126,8	38,1 „
— 125,6	40,4 „
— 124,0	43,0 „
— 122,6	45,5 „
— 121,6	46,7 „
— 120,7	47,6 „
— 119,5	49,7 „
— 118,8 (krit. Temp.)	50,8 „ (krit. Druck)

[1] M. W. Travers u. Ch. J. Fox, Proc. Roy. Soc. **72**. 386. 1903. — [2] E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) **49**. 526. 1899. — [3] A. Bestelmeyer, Drudes Ann. **14**. 87. 1904.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Travers, Senter, Jacquerod			Bestelmeyer	
t C° (Heliumthermometer)	t C° (Wasserstoffthermometer)	P (mm)	t C° (Platinthermometer)	P (mm)
– 195,86°	– 195,96°	150	—	—
– 193,86	– 193,96	200	—	—
– 190,84	– 190,94	300	—	—
– 188,54	– 188,64	400	– 188,96°	374,7
– 186,64	– 186,74	500	– 187,72	935,8
– 185,02	– 184,92	600	—	—
– 183,60	– 183,70	700	– 184,96	596,3
– 182,83	– 182,93	760	—	—
– 182,33	– 182,43	800	– 182,30	793,6

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ.

1. Wroblewski[1] bestimmte die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes bei etwa -130^0 zu

$$\delta_\sigma = 0{,}899 \quad .$$

2. Olzewski (l. c.) bestimmte ebenso die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes $\delta_\sigma = 1{,}110$ bis $1{,}137$ bei $t = -181{,}4^0$.

3. Baly und Donnan[2] maßen die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffs δ_σ in dem Temperaturintervall -205 bis -184^0 (mit einem Wasserstoffthermometer konstanten Druckes gemessen). Die Dichtigkeit δ_σ des flüssigen Sauerstoffs ließ sich in diesem Intervall ausdrücken durch

$$\delta_\sigma = 1{,}248874 - 0{,}00481\,(T - 68) \quad ,$$

worin T die absolute Temperatur bedeutet. Es ergab sich:

t	δ_σ	t	δ_σ
– 205°	1,2489	– 190°	1,1767
– 200	1,2248	– 185	1,1527
– 195	1,2008		

Die Formel gibt beim normalen Siedepunkt $\delta_\sigma = 1{,}14257$.

4. Ramsay und Drugmann[3] fanden für die Dichte des flüssigen Sauerstoffs bei $-184{,}33^0$ (Heliumskala) $\delta_\sigma = 1{,}1321$.

5. Die Dichtigkeit des gesättigten Sauerstoffdampfes (bezogen auf Wasser) wurde von Dewar[4] bei niedrigen Drucken und Temperaturen durch direkte Wägung gemessen, mit einer Genauigkeit von etwa $0{,}5\,^0/_0$.

Es ergab sich bei $P = 760$ mm ($T = -182{,}5$)

$$\delta = 0{,}00442 \quad .$$

---

[1] S. v. Wroblewski, Wied. Ann. **20**. 860. 1883. — [2] E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. **81**. 911. 1902. — [3] W. Ramsay u. Drugman, ibid. **77**. 1228. 1900. — [4] J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **69**. 360. 1902.

Digitized by Google

Ferner bei

P (mm)	δ
310,2	0,001776
287,5	0,001688
281,5	0,001607
279,0	0,001588
159,4	0,000907

28. Schwefel.

a) Dampfspannung.

1. REGNAULT[1] stellte mit Schwefel Versuche nach der dynamischen Methode an bei Drucken über 250 mm, unterhalb dieses Drucks machte er nur einige Versuche nach der statischen Methode. Die Resultate lassen sich darstellen durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-387}$$

wo P in Millimetern Hg, t in Celsiusgraden am Luftthermometer gemessen ist. Die Konstanten haben folgende Werte

$$a = 5{,}1545031 \qquad b = -2{,}7445700 \qquad \log\alpha = 0{,}9986684-10$$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t Luftthermometer	P mm	t Luftthermometer	P mm	t Luftthermometer	P mm
390°	272,31	460°	912,74	520°	2133,30
400	328,98	470	1063,17	530	2421,97
410	395,20	480	1232,70	540	2739,21
420	472,11	490	1422,88	550	3086,56
430	560,98	500	1635,32	560	3465,33
440	663,11	510	1871,57	570	3877,08
450	779,89				

2. BARUS[2] fand folgende, etwas abweichende, Dampfspannungen

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
295°	40,6	370°	207,0	427°	547,5
316	65,5	399	375,7	428	553,6
336	112,5	420	483,0	446	758,4

Sie lassen sich durch die Formel

$$\log P = 19{,}776 - \frac{4458}{T} - 3{,}868 \log T$$

darstellen.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2**. 526. — [2] C. BARUS, Phil. Mag. (5) **29**. 141. 1890.

Digitized by Google

29. Schwefelkohlenstoff.

a) Dampfspannung. Hierüber liegen drei ausführliche Messungsreihen vor, von

REGNAULT	zwischen den Temperaturen	$-\ 20^0$	und $+\ 150^0$
SAJONTSCHEWSKI	„ „ „	$+\ 140^0$	„ $+\ 271{,}8$ (krit. Temp.)
BATTELLI	„ „ „	$-\ 30$	„ $+\ 273{,}05$ „

Außerdem sind in kleinen Intervallen noch Zahlen von WÜLLNER und GROTRIAN vorhanden.

1. REGNAULT[1] behandelte den Schwefelkohlenstoff so, daß er ihn eine lange Zeit über pulverisiertem Chlorcalcium stehen ließ und dann im Wasserbad destillierte. Er machte fünf Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+20} + c\,\beta^{t+20}$$

darstellte, worin P der Druck in Millimeter Hg, t die am Luftthermometer gemessene Temperatur ist. Die Konstanten haben folgende Werte:

$a = \ \ 5{,}4011662$	$\log\alpha = 9{,}9977623 - 10$
$b = -\ 3{,}4405663$	$\log\beta = 9{,}9911997 - 10$
$c = -\ 0{,}2857386$	

2. SAJONTSCHEWSKI[2] bestimmte die Dampfspannungen von CS_2 nach der p. 907 angegebenen Methode bis zur kritischen Temperatur. Über die Darstellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben.

3. BATTELLI[3] hat aus dem Studium der Isothermen des Schwefelkohlenstoffes auch die Drucke des gesättigten Dampfes bis zu hohen Temperaturen abgeleitet. 1 l Schwefelkohlenstoff wurde mit Natronlauge lange geschüttelt, wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde er mit Quecksilber mehrere Stunden lang geschüttelt und darauf 24 Stunden in Berührung mit fein gepulvertem Sublimat gebracht. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltriert, mit 2 % reinen Olivenöls gemischt und im Vakuum destilliert. Um die Luft zu entfernen, wurde sie nachher noch öfter im Vakuum zum Sieden gebracht. Die Dampfspannungen wurden nach der BIOT-REGNAULTschen Formel

$$\log P = a + b\,\beta^t + c\,\gamma^t$$

dargestellt, die sich jedoch nicht mit denselben Konstanten für die ganze Reihe der Versuche geeignet zeigte. Für die Versuche zwischen $-\ 30$ und 171^0 hatten die Konstanten die Werte:

$a = \ \ 5{,}0720062$	$\log\beta = 9{,}9971662 - 10$
$b = -\ 2{,}962430$	$\log\gamma = 9{,}9086244 - 10$
$c = -\ 0{,}00102909$	

Für die Versuche von 171^0 bis zur kritischen Temperatur hatten sie die Werte:

$a = \ \ 5{,}2468107$	$\log\beta = 9{,}997001215 - 10$
$b = -\ 3{,}2022418$	$\log\gamma = 9{,}993006452 - 10$
$c = -\ 6{,}631122$	

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 394. — [2] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [3] A. BATTELLI, Mem. della Acc. di Torino (2) **41.** 1. 1890; (2) **42.** 1. 1891; Physik. Revue **1.** 641. 1892.

Digitized by Google

4. WÜLLNER und GROTRIAN[1] benutzten Schwefelkohlenstoff, der nicht weiter gereinigt war.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

	REGNAULT	BATTELLI	SAJONTSCHEWSKI	WÜLLNER und GROTRIAN	
t	*P* (mm)	*P* (mm Hg)	*P* (Atm.)	*t*	*P* (mm Hg)
− 30°	—	7,97	—	—	—
− 20	47,30	42,41	—	—	—
− 10	79,44	79,68	—	—	—
0	127,90	128,39	—	—	—
10	198,46	198,01	—	—	—
20	298,03	296,48	—	20,44°	303,85
30	434,62	432,76	—	34,92	522,78
40	617,53	616,75	—	40,21	627,85
50	857,07	859,49	—	50,63	879,66
60	1164,51	1172,9	—	59,94	1169,59
70	1552,09	1569,6	—	70,09	1568,72
80	2032,53	2062,1	—	85,01	2321,66
90	2619,08	2662,8	—		
100	3325,15	3388,4	—		
110	4164,06	4234,4	—		
120	5148,79	5225,0	—		
130	6291,60	6362,6	—		
140	7603,96	7651,6	10,30		
150	9095,94	9094.9	12,58		
160	—	10963,2	15,05		
170	—	12448,8	17,90		
180	—	17095,1	21,09		
190	—	20317,5	24,80		
200	—	23813,3	28,83		
210	—	27555,4	33,14		
220	—	31518,9	38,15		
230	—	35675,0	43,52		
240	—	39993,7	49,75		
250	—	44444,6	56,80		
260	—	48997,2	64,42		
270	—	53622,0	72,95		
		55380 = 72,868 Atm. bei 273,05 = krit. Punkt	74,7 bei 271,8 = krit. Punkt		

b) Spezifisches Volumen *s* und Dampfdichte *l* der gesättigten Dämpfe. 1. WÜLLNER und GROTRIAN (oben Nr. 4) haben nach der oben p. 933 angeführten Methode das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes von CS_2 bestimmt. Sie erhielten folgende Werte

t	*s* (spez. Vol.) ccm pro Gramm	Dampfdichte *l* (Luft = 1)	*t*	*s* (spez. Vol.) ccm pro Gramm	Dampfdichte *l* (Luft = 1)
48,38°	340,8	2,714	70,10°	172,1	2,749
52,17	281,0	2,706	75,55	150,2	2,768
59,94	224,6	2,740	85,03	119,6	2,788
66,99	180,0	2,758			

2. BATTELLI (oben Nr. 3) hat aus der Untersuchung der Isothermen des Schwefelkohlenstoffdampfes auch die spezifische Volumina abgeleitet und aus

[1] A. WÜLLNER u. O. GROTRIAN, WIED. Ann. 11. 556. 1880.

Digitized by Google

diesen die Dampfdichten l, bezogen auf Luft, berechnet. Dieselben sind in folgender Tabelle enthalten:

t in C°	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g Dampf	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1	t in C°	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g Dampf	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1
−29,34°	20482,3	2,6205	171,52°	23,892	3,1218
−23,41	6831,2	2,6399	183,40	17,106	3,3223
−14,01	3256,3	2,6429	193,05	13,681	3,4975
− 3,06	1959,8	2,6483	209,32	10,094	3,8057
+ 8,26	1251,3	2,6539	217,35	8,601	4,0354
16,37	912,02	2,6590	229,46	7,040	4,3468
22,44	733,04	2,67925	262,8	3,891	5,9092
57,08	246,05	2,6984	271,6	3,110	6,9420
78,82	137,21	2,76205	273,0	2,718	7,8280
99,24	85,683	2,7992	273,05 =	2,651 =	—
130,48	46,162	2,9206	krit. Temp.	krit. Volumen	
159,10	28,704	3,0759			

30. Schwefelwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Über diese liegen Messungen vor von:

FARADAY zwischen − 70° und + 11,11 ,
REGNAULT „ − 25° „ + 70 ,
OLSZEWSKI „ − 63,5° „ + 100 .

Einige Angaben haben FORCRAND und FONZES gemacht.

1. FARADAY[1] hat Schwefelwasserstoff verflüssigt und die Dampfspannungen gemessen. Seine Zahlen wurden von REGNAULT auf Millimeter Hg und Celsiusgrade umgerechnet.

2. REGNAULT[2] stellte H_2S dar durch Erhitzen von Schwefelantimon mit Salzsäure. Er machte damit zwei Beobachtungsreihen, die er durch die Formel darstellte:

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+28} + c\,\beta^{t+28} \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 5,5881602$ | $\log \alpha = 9,9966926 - 10$
$b = -2,0718690$ | $\log \beta = 9,9579740 - 10$
$c = +0,0145224$

3. OLSZEWSKI[3] hat die Dampfspannungen von Schwefelwasserstoff bis zur kritischen Temperatur untersucht.

4. FORCRAND und FONZES[4] haben den Siedepunkt des Schwefelwasserstoffes bei 1 Atm. zu − 61,6° bestimmt, die kritische Temperatur zu + 100,2, den kritischen Druck zu 88,7 Atm., der Schmelzpunkt fand sich bei − 86°.

[1] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [2] V. REGNAULT, Rél. des exp. 2. 61. — [3] K. OLSZEWSKI, Bull. Ac. Cracovie Febr. 1890. p. 57; Beibl. 14. 896. — [4] DE FORCRAND und FONZES-DIACON, C. R. 134. 1209. 1902.

Digitized by Google

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

Faraday		Regnault		Olszewski	
t (C°)	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t (C°)	P (Atm.)
−70°	830,6	−25°	3749,33	−63,5°	1
−58,88	1143,0	−20	4438,45	0	10,25
−50,00	1524,0	−10	6084,57	18,2	16,95
−40,00	2179,3	0	8206,29	50	35,56
−31,18	3009,9	+10	10896,82	52	37,17
−26,66	3505,2	20	14131,51	100 =	88,7 =
−18,88	4495,8	30	18035,35	krit. Temp.	krit. Druck
+ 3,33	7132,3	40	22582,86		
+11,11	11125,2	50	27814,77		
		60	33740,16		
		70	40358,25		
		Bei $t = -78,2°$ war $P = 741,42$ mm			

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ

Bei 1 Atm. Druck (also der Temperatur — 61,6°) haben Forcrand und Fonzes[1] die Dichtigkeit des flüssigen Schwefelwasserstoffes zu 0,86 bestimmt.

31. Schweflige Säure.

a) Dampfspannungen. Messungen über die Spannkräfte der schwefligen Säure liegen vor von:

Faraday	zwischen den Temperaturen	— 10°	und + 37,77°
Regnault	„ „ „	— 30	„ + 65
Sajontschewski	„ „ „	+ 50	„ + 155,4 (krit. Temp.)
Pictet	„ „ „	— 30	„ + 50
Blümcke	„ „ „	— 19,5	„ + 98,2 .

1. Faraday[2] hat die schweflige Säure zuerst verflüssigt und dabei ihre Dampfspannungen gemessen, die von Regnault auf Millimeter Hg und Celsiusgrade umgerechnet wurden.

2. Regnault[3] benutzte zu seinen Versuchen schweflige Säure, die zur Befreiung von Schwefligsäurehydrat mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und neuerlich destilliert wurde. Er stellte drei Reihen von Beobachtungen an, nach der statischen und dynamischen Methode. Bei der dynamischen Methode ergaben sich für die tiefen Temperaturen Werte, die nicht gut mit den nach der statischen Methode erhaltenen übereinstimmten. Die Resultate sind durch die Formel dargestellt:

$$\log P = a + b\alpha^{t+28} + c\beta^{t+28} \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt sind. Die Konstanten haben folgende Werte:

$a = 5,6663790$	$\log\alpha = 9,9972989—10$
$b = -3,0146890$	$\log\beta = 9,98729002—10$
$c = -0,1465400$	

[1] de Forcrand u. Fonzes-Diacon, l. c. — [2] M. Faraday, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [3] V. Regnault, Rél. des exp. 2. 581.

Digitized by Google

3. Sajontschewski[1] bestimmte die Dampfspannungen der schwefligen Säure bis zur kritischen Temperatur. Über die Darstellung und Reinigung der Substanz ist nichts in den Beiblättern enthalten. Die Methode ist p. 907 angegeben.

4. Pictet[2], der Kältemaschinen mit schwefliger Säure und deren Mischungen mit Kohlensäure betrieb, gibt eine Beobachtungsreihe über die Dampfspannungen.

5. Blümcke[3] stellte sich schweflige Säure aus Kupfer und konzentrierter Schwefelsäure selbst her.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

Faraday		Regnault		Sajontschewski		Pictet		Blümcke	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (Atm.)	t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−10°	762,0	−30°	287,47	50°	8,43	−30°	0,36	−19,5°	0,60
0	1165,9	−20	179,46	60	11,09	−20	0,61	−11,5	0,95
8,88	1569,7	−10	762,49	70	14,31	−10	1,00	0	1,51
17,76	2103,1	0	1165,06	80	18,09	0	1,51	35,0	5,45
23,05	2499,4	+10	1719,55	90	22,47	+10	2,35	46,7	7,55
32,22	3314,7	20	2462,05	100	27,82	20	3,30	65,0	12,83
37,77	3931,9	30	3431,80	110	33,95	30	4,60	77,5	17,12
		40	4670,23	120	41,56	40	6,20	98,2	26,96
		50	6220,01	130	49,87	50	8,80		
		60	8123,80	140	60,00				
		65	9221,40	150	71,45				
				155,4 = krit. Temp.	78,9 = krit. Druck				

b) Dichte der gesättigten Dämpfe. Diese ist von Cailletet und Mathias[4] nach ihrer oben p. 934 angegebenen Methode bestimmt worden. Die Dichte δ ist bezogen auf Wasser.

t	δ	t	δ	t	δ
7,3°	0,00624	78,7°	0,0464	135,0°	0,1888
16,5	0,00858	91,0	0,0626	144,0	0,2496
24,7	0,0112	100,6	0,0786	154,9	0,4017
37,5	0,0169	623,0	0,1340	156,0 = krit. Temp.	0,52 = krit. Dichte
45,4	0,0218	130,0	0,1607		
58,2	0,0310				

G. Bauer fand (oben p. 936) $\delta = 0{,}00286$ bei Atmosphärendruck ($t =$ ca. -10^0).

32. Selenwasserstoff.

a) Dampfspannungen.

1. Olszewski[5] hat die Dampfspannungen von Selenwasserstoff bis zur kritischen Temperatur untersucht.

2. Forcrand und Fonzes-Diacon[6] haben einige Punkte der Dampfspannungskurve von reinem Selenwasserstoff bestimmt, das sie darstellten, in dem sie in ein mit Quecksilber gefülltes Rohr ein Stück Aluminiumselenid und einige Tropfen kalten Wassers brachten. Bei — 64° ist die Substanz fest.

[1] W. Sajontschewski, Beibl. 3. 141. 1879. — [2] R. Pictet, Nouvelles machines frigorifiques. Genève 1885. — [3] A. Blümcke, Wied. Ann. 34. 18. 1888. — [4] L. Cailletet u. E. Mathias, C. R. 104. 1563. 1887. — [5] K. Olszewski, Bull. Acc. Krakau, Febr. 1890. p. 57. 1890; Beibl. 14. 896. — [6] de Forcrand u. Fonzes-Diacon, C. R. 134. 229. 1902; s. a. ibid. p. 171.

Digitized by Google

Die Resultate sind folgende

OLSZEWSKI		FORCRAND	
t (C⁰)	*P* (Atm.)	*t* (C⁰)	*P* (Atm.)
− 41⁰	1	− 42⁰	1
0	6,6	− 30	1,75
18	8,6	+ 0,2	4,5
52	21,5	+ 30,8	12
100	47,1		
137 = krit. Temp.	91,0 = krit. Druck		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit δ_{σ}. Nach FORCRAND und FONZES ist die Dichtigkeit des flüssigen Selenwasserstoffes bei − 42⁰ gleich 2,12.

33. Siliciumwasserstoff.

OGIER[1] hat mittels des CAILLETETschen Apparats Siliciumwasserstoff (reinen) verflüssigt und gibt folgende zusammengehörige Temperaturen und Dampfspannungen an, die aber (die letzteren) wohl mit großer Vorsicht aufzunehmen sind.

t (C⁰)	*P* (Atm.)
− 11⁰	50
− 5	70
− 1	100

Bei 0⁰ ist die Substanz noch durch 150 und 200 Atm nicht zu kondensieren. Also muß der kritische Punkt zwischen 0 und − 1⁰ liegen.

34. Stickoxyd.

a) Dampfspannungen. OLSZEWSKI[2] hat das Stickoxyd dargestellt, indem er Eisensulfat mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte. Seine Resultate sind etwas auffallend.[3] Den normalen Siedepunkt, den OLSZEWSKI bei − 153,6⁰ fand, fanden RAMSAY und TRAVERS[4] bei − 149,9⁰.

Die Resultate von OLSZEWSKI sind folgende:

t (C⁰) Wasserstoffthermometer	*P*	*t* (C⁰) Wasserstoffthermometer	*P*
− 176,5⁰	fest 18 mm Hg	− 110,0⁰	31,6 Atm.
− 167,0	fest 138 mm Hg (Erstarrungspunkt	− 105,0	41,0 „
		− 100,9	49,9 „
− 153,6	1 Atm.	− 97,5	57,8 „
− 138,0	5,4 „	− 93,5 =	71,2 „ =
− 129,0	10,6 „	(krit. Temp.)	(krit. Druck)
− 119,0	20,0 „		

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe.

Vakat.

[1] OGIER, C. R. **88**. 236. 1879. — [2] K. OLSZEWSKI, C. R. **100**. 942. 1885; siehe L. CAILLETET, ibid. p. 943. — [3] s. M. W. TRAVERS, Die experimentelle Untersuchung von Gasen, p. 275. Braunschweig 1905. — [4] W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS, s. M. W. TRAVERS, ibid.

Digitized by Google

35. Stickoxydul.

a) Dampfspannungen. Messungen über die Dampfspannungen des flüssigen Stickoxyduls liegen vor von:

FARADAY	zwischen	den	Temperaturen	-17^0	und	$+1^0$
REGNAULT	„	„	„	-25^0	„	$+40^0$
CAILLETET	„	„	„	-92^0	„	-34^0
JANSSEN	„	„	„	25^0	„	36^0
KUENEN	„	„	„	$4{,}8^0$	„	36^0
VILLARD	„	„	„	0^0	„	20^0

1. FARADAY[1] hat Stickoxydul zuerst verflüssigt und seine Dampfspannungen gemessen. Seine Zahlen sind von REGNAULT[2] auf Celsiusgrade und Millimeter Hg umgerechnet worden, doch sind sie für die tiefen Temperaturen nicht sehr zuverlässig, weil ein Alkoholthermometer benutzt wurde.

2. REGNAULT[3] stellte Stickoxydul durch Zersetzung von salpetersaurem Ammoniak her und reinigte und trocknete es, indem er es durch eine Kalilösung und durch Chlorcalcium gehen ließ. Er machte zwei Reihen von Versuchen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+26}$$

darstellte, worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgrade ausgedrückt ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 9{,}2420206 \qquad \log \alpha = 9{,}9991451-10$$
$$b = -5{,}0562070$$

3. CAILLETET[4] verflüssigte Stickoxydul in seinem Apparat bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte die Verflüssigungsdrucke. Dieselben scheinen nicht sehr zuverlässig zu sein.

4. JANSSEN[5] hat mit dem ANDREWSschen Apparat die Isothermen von Stickoxydul untersucht. Seine Beobachtungszahlen sind aber nicht exakt, da ein fremdes Gas dem Stickoxydul beigemengt war. Die Kondensation ging nicht bei konstantem Drucke, sondern bei steigendem Drucke vor sich. Einige erhaltene Zahlen für den Beginn der Kondensation sind folgende:

t	P
$25{,}16^0$	52,83 Atm.
32,24	66,63 „
36,40 = krit. Temp.	73,07 „ = krit. Druck

5. KUENEN[6] hat käufliches Stickoxydul getrocknet und durch Destillieren in der Kälte gereinigt. Die erhaltenen Drucke sind kleiner als die von REGNAULT.

6. VILLARD[7] hat erheblich kleinere Zahlen erhalten als FARADAY und REGNAULT.

7. RAMSAY und SHIELDS[8] bestimmten mit großer Sorgfalt den normalen Siedepunkt zu $-89{,}8^0$ (Wasserstoffskala), den Schmelzpunkt zu $-102{,}7^0$.

[1] M. FARADAY, Phil. Trans. 1845. p. 155. — [2] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 646. — [3] V. REGNAULT, ibid. **2.** 626. — [4] L. CAILLETET, Arch. de Genève **66.** 16. 1814. — [5] W. J. JANSSEN, Inaug.-Diss. Leyden 1877; Beibl. **2.** 136. 1878. — [6] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) **40.** 173. 1895; Comm. Leyden Nr. 16. 1895. — [7] P. VILLARD, Ann. chim. phys. (7) **10.** 387. 1897. — [8] W. RAMSAY u. SHIELDS, Journ. Chem. Soc. **63.** 833. 1893.

Digitized by Google

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

FARADAY		REGNAULT		CAILLETET		KUENEN		VILLARD	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (Atm.)	t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−87,22°	762	− 25°	15694,88	−92°	1	4,8°	35,2	0°	30,75
−78,88	1044	− 20	17586,58	−90	1,10	13,3	43,4	5	34,8
−70,55	1549	− 10	22008,05	−80	1,90	19,9	50,8	8	37,4
−62,22	2370	0	27420,97	−70	3,15	25,4	57,4	12	41,2
−53,88	3581	10	34019,09	−60	5,05	31,5	65,4	16	45,3
−42,77	5911	20	42027,88	−50	7,63	36,0 =	71,9 =	20	49,4
−40,00	6637	30	51708,55	−40	11,02	krit. Temp.	krit. Druck		
−31,66	9174	40	63359,78	−34	13,19				
−20,55	13487	Bei − 87,90° ist der Druck 760 mm							
−12,22	17442								
− 3,88	22022								
− 1,11	23698								
+ 1,66	25451								

b) Dichte der gesättigten Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ. CAILLETET und MATHIAS[1] fanden nach ihrer oben (p. 934) angegebenen Methode für die Dichte δ des gesättigten Dampfes von Stickoxydul und für die Dichte der Flüssigkeit δ_σ folgende Werte (bezogen auf Wasser) von 4° als Einheit.

t	δ	t	δ	t	δ
− 28,0°	0,0378	− 4,0°	0,0722	+ 23,4°	0,1690
− 21,5	0,0461	+ 4,0	0,0909	+ 28,0	0,2023
− 12,2	0,0566	+ 13,5	0,1216	+ 33,9	0,2650

Es ist $\delta = 0{,}5099 - 0{,}00361\,t - 0{,}0714\sqrt{36{,}4^0 - t}$.

Auch KUENEN (l. c.) gibt einige Zahlen, die aber nur angenähert sind.

Für die Dichtigkeit des flüssigen Stickoxyduls δ_σ fanden CAILLETET und MATHIAS folgende Zahlen:

t	δ_σ	t	δ_σ
− 20,6°	1,0026	+ 9,0°	0,846
− 11,6	0,9525	+ 19,8	0,785
− 2,2	0,912	+ 23,7	0,698

Sie ließen sich darstellen durch

$$\delta_\sigma = 0{,}342 + 0{,}00166\,t + 0{,}0922\sqrt{36{,}4 - t} \quad .$$

36. Stickstoff.

a) Dampfspannungen. Für Stickstoff liegen Messungen vor von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, BALY, FISCHER und ALT.

1. WROBLEWSKI[2] maß die Dampfspannungen zwischen − 158,4° und − 146,3° und zwischen − 206° und − 193°.

2. OLSZEWSKI[3] bestimmte sie ebenfalls bei großen Drucken und bei sehr geringen Drucken.

3. BALY[4] hat einige Siedepunkte bei verschiedenen Drucken bestimmt und daraus nach der Formel von RAMSAY und YOUNG[5] (p. 947) die Spannungskurve berechnet.

[1] L. CAILLETET u. E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) 5. 549. 1881. — [2] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25. 371. 1885. — [3] K. OLSZEWSKI, C. R. 99. 133. 1884; 100. 350. 1885. — [4] E. C. C. BALY, Phil. Mag. (5) 49. 517. 1899. — [5] W. RAMSAY u. S. YOUNG, ibid. 5) 40. 454. 1895.

Digitized by Google

4. FISCHER und ALT[1] haben mit großer Sorgfalt die Dampfspannungen des chemischen (argonfreien) reinen Stickstoffs zwischen dem Erstarrungspunkte und normalen Siedepunkte gemessen. Die Siedeverzüge wurden möglichst vermieden. Die Temperaturen wurden nach dem Wasserstoffthermometer gemessen.

Die Resultate sind folgende:

WROBLEWSKI		OLSZEWSKI		BALY		FISCHER u. ALT	
t (Thermo-element)	P	t	P	t	P(mm)	t (C°)	P (mm)
− 206,0°	42 mm	− 225°	4 mm Hg	− 195,5°	760	− 210,52°	86 ± 4 = Erstarrungsp.
− 202,5	70 „	− 214	60 „ „	− 182,04	2805,4		
− 201	120		Erstarrungsp.			− 208,24	120
− 193	746	− 194,4	760 mm Hg			− 205,86	180
− 160,06	14,07 Atm.	− 160,5	17 Atm.			− 202,58	300
− 158,17	15,00	− 148,2	31 „			− 199,75	456
− 155,04	18,19	− 146	35 „			− 196,34	700
− 153,67	20,67	(krit. Temp.)	(krit. Druck)			− 195,67	760
− 151,79	23,09						
− 149,15	26,87						
− 147,3	30,56						
− 146,35	32,08						
− 145,5 = krit. Temp.	35 = krit. Druck						

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ.

Die Dichtigkeit der Flüssigkeit δ_s wurde von OLSZEWSKI[2] bei − 194,4° (Atmosphärendruck) zu 0,859 bis 0,905 bestimmt, von DEWAR[3] zu 0,850 am Siedepunkte, von DRUGMANN und RAMSAY[4] zu 0,7914 zu 0,7914 bei − 195,5°.

BALY und DONNAN[5] haben die Dichtigkeit des flüssigen Stickstoffes zwischen − 205 und − 184 gemessen und durch die Formel

$$\delta_\sigma = 0,853736 - 0,00476(T - 68^0)$$

dargestellt. Einige Werte sind folgende:

t	δ_σ	t	δ_σ
− 205°	0,8537	− 190°	0,7851
− 200	0,8309	− 185	0,7622
− 195	0,8080		

Die Dichte des gesättigten Stickstoffdampfes wurde von DEWAR[6] durch direkte Wägung bestimmt. Es ergab sich (bezogen auf Wasser)

t	δ
− 188,95°	0,00419
− 188,46	0,00417
− 187,96	0,00414
− 186,5	0,00402
− 182,5	0,00389

[1] K. T. FISCHER u. H. ALT, DRUDES Ann. 9. 1149. 1902. — [2] K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. 31. 58. 1887. — [3] J. DEWAR, Proc. Roy. Ind. 15. 133. 1893. — [4] DRUGMAN und W. RAMSAY, Journ. Chem. Soc. 77. 1228. 1900. — [5] E. C. C. BALY u. F. G. DONNAN, ibid. 81. 907. 1902. — [6] J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 69. 360. 1902.

Digitized by Google

37. Tellurwasserstoff.

a) Dampfspannung. Bei 1 Atmosphäre haben FORCRAND und FONZES[1] für reinen Tellurwasserstoff den Siedepunkt zu 0° C bestimmt. Der Schmelzpunkt ist bei — 48°.

b) Dichte gesättigter Dämpfe und der Flüssigkeit. Nach denselben Autoren ist die Dichte des flüssigen Tellurwasserstoffs bei — 20° gleich 2,57.

38. Wasser.

a) Dampfspannungen. Für Wasser liegen sechs ausführliche Messungsreihen vor von:

1. REGNAULT zwischen den Temp. — 20 und + 230
2. MAGNUS „ „ „ — 5 „ + 115
3. CAILLETET u. COLARDEAU „ „ „ +100 „ 365 (krit. Temp.)
4. BATTELLI „ „ „ — 10 „ 364,3 „ „
5. RAMSAY und YOUNG „ „ „ +120 „ + 270
6. KNOBLAUCH, LINDE u. KLEBE „ „ „ +100 „ + 180
7. Außerdem liegen noch sehr genaue Messungen in kleinem Intervall von THIESEN und SCHELL vor.

1. REGNAULT[2] stellte die Gesamtheit seiner Beobachtungen durch die Formel dar:

$$\log P = \alpha + b\beta^\tau + c\gamma^\tau \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg ausgedrückt ist, die Temperaturen sich auf das Luftthermometer beziehen und die Konstanten die Werte haben:

$$a = 6{,}2640348 \qquad \log\beta = 9{,}994049292-10$$
$$\log(-b) = 0{,}1397743 \qquad \log\gamma = 9{,}998343862-10$$
$$\log(-c) = 0{,}6924351$$
$$\tau = t^0 + 20$$

Außerdem stellte er die Beobachtungen auch durch die Formel von ROCHE dar:

$$P = A\alpha^{\frac{\tau}{1+m\tau}} \quad ,$$

worin in denselben Einheiten die Konstanten die Werte haben:

$$\log A = 9{,}9590414-10 \quad , \quad \log\alpha = 0{,}03833818 \quad , \quad m = 0{,}004788221 \quad .$$

Diese zweite Formel stellt aber die Beobachtungen viel weniger gut dar, als die erste.[3]

2. MAGNUS[4] stellte die Beobachtungen, die mit denen von REGNAULT im gemeinschaftlichen Intervall ausgezeichnet stimmten, auch durch die Formel von ROCHE dar, der er die Form gab:

$$P = B\cdot 10^{\frac{nt}{p+t}} \quad .$$

---

[1] DE FORCRAND u. FONZES-DIACON, C. R. **134.** 1209. 1902. — [2] V. REGNAULT, Rél. des exp. **I.** 465. — [3] P. H. MORITZ, Bull. de l'Ac. de St. Petersburg **13.** 43. 1860, hat die REGNAULTschen Formeln revidiert und andere Konstanten gefunden. D. GUNSIN (Beibl. **24.** 429. 1900) berechnet die REGNAULTschen Zahlen nach der Formel

$$\sqrt[6]{P} = a + bt + ct^2 + dt^4 \quad ,$$

worin aber a, b, c, d in dem Intervall von 32° bis 46°, von 47° bis 157° und von 157° bis 230° je verschiedene Werte haben. — [4] G. MAGNUS, POGG. Ann. **61.** 223. 1844.

Digitized by Google

Darin haben in den obigen Einheiten die Konstanten die Werte:

$$B = 4{,}525 \quad , \quad n = 7{,}4475 \quad , \quad p = 234{,}69 \quad .$$

3. CAILLETET und COLARDEAU[1] haben die Dampfspannungen des Wassers bis zum kritischen Punkte untersucht, indem sie das Wasser in ein Stahlrohr brachten und auf verschiedene Temperaturen erhitzten. Der Druck wurde mit einem Wasserstoffmanometer gemessen. Es wurde das Volumen, welches die Flüssigkeit und ihr Dampf einnehmen, konstant erhalten. Bei verschiedenen angewendeten Flüssigkeitsmengen fielen die Dampfdruckkurven bis zum kritischen Punkte immer übereinstimmend aus. Oberhalb desselben gingen sie auseinander (s. oben p. 842). Die Beobachtungen ließen sich nach der BERTRANDschen Formel

$$P = G \frac{T^a}{(T + 127)^b}$$

darstellen, in welcher, wenn die Drucke in Atmosphären ausgedrückt sind, die Konstanten die Werte haben

$$a = 57{,}074 \quad , \quad b = 59{,}572 \quad , \quad \log G = 14{,}00527 \quad .$$

Sie ließen sich aber auch ebenso gut darstellen, wenn man aus der CLAUSIUSschen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{aT^{-n} - b}{(v + \beta)^2}$$

die Werte von P, s, σ nach der oben p. 960 entwickelten Methode entnimmt. Die hier auftretenden Konstanten a, b, n haben folgende Werte:

$$a = 4033{,}869 \quad , \quad b = 0{,}8320 \quad , \quad n = 1{,}1918 \quad .$$

4. BATTELLI[2] hat die Dampfspannungen des Wassers aus der Messung der Isothermen des Wasserdampfes bestimmt. Seine Versuche erstrecken sich bis zur kritischen Temperatur. Der Apparat, in dem der Wasserdampf sich befand, bestand aus Stahl, da Glas bei hohen Temperaturen aufgelöst wird. Das von dem Dampfe in dem Stahlmeßrohre eingenommene Volumen wurde dadurch gemessen, daß die in das Stahlrohr eingedrungene Quecksilbermenge — natürlich unter Berücksichtigung der Kompression und thermischen Dilatation — bestimmt werden konnte. Das Wasser wurde sorgfältig gereinigt und destilliert (in der Kälte). Die Drucke des gesättigten Dampfes wurden durch die BIOT-REGNAULTsche Formel dargestellt, welche aber in den verschiedenen Temperaturintervallen verschiedene Konstanten bekommen mußte. Es waren nämlich in der Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

die Konstanten

I. Zwischen -10^0 u. 100^0	II. Zwischen 100^0 u. 200^0	III. Zwischen 250^0 u. 364^0
$a = 4{,}7325067$	$a = 6{,}2998803$	$a = 6{,}3210426$
$b = 0{,}0137486$	$b = -2{,}190434$	$b = -2{,}248200$
$c = -4{,}101985$	$c = -5{,}015341$	$c = -5{,}025107$
$\log\beta = 0{,}00701402$	$\log\beta = 9{,}9852446-10$	$\log\beta = 9{,}98640132-10$
$\log\gamma = 9{,}996704881-10$	$\log\gamma = 9{,}99824205-10$	$\log\gamma = 9{,}99824089-10$

Die nach diesen Formeln berechneten Dampfspannungen sind in der folgenden Tabelle eingetragen. Sie stimmen gut mit denen von REGNAULT und

[1] L. CAILLETET u. E. COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) **10.** 333. 1891; Physik. Revue **1.** 14. 1892. — [2] A. BATTELLI, Mem. dell' Accad. di Torino (2) **41.** 33. 1891; (2) **43.** 1. 1892.

Digitized by Google

MAGNUS. Bei hohen Temperaturen stimmen sie auch ziemlich gut mit denen von CAILLETET und COLARDEAU.

5. RAMSAY und YOUNG[1] benutzten Röhren von grünem, nicht angreifbarem Glase und maßen die Drucke mit einem Luftmanometer. Immerhin wurde das Glas bei hohen Temperaturen ein wenig angegriffen. Außerdem beobachteten sie, daß die Dampfspannung sich ein wenig abhängig zeigte von der Menge des

t (C°) (Luftthermometer)	REGNAULT P (mm Hg)	MAGNUS P (mm Hg)	BATTELLI P (mm Hg)	RAMSAY u. YOUNG P (mm Hg)	CAILLETET u. COLARDEAU P (mm Hg) (Wasserstoffthermometer)	KNOBLAUCH, LINDE u. KLEBE P (mm Hg)
− 30°	0,39	—	—	—	—	—
− 20	0,91	0,916	—	—	—	—
− 10	2,08	2,10	2,08	—	—	—
0	4,60	4,52	4,41	—	—	—
10	9,16	9,13	8,84	—	—	—
20	17,39	17,40	16,87	—	—	—
30	31,55	31,60	30,75	—	—	—
40	54,91	54,97	53,76	—	—	—
50	91,98	91,96	90,45	—	—	—
60	148,79	148,58	143,50	—	—	—
70	233,09	232,61	230,84	—	—	—
80	354,64	353,93	352,37	—	—	—
90	525,45	524,77	523,74	—	—	—
100	760,00	760,00	760,00	—	—	760
110	1073,70	1077,26	1082,93	—	—	1074,3
120	1489,00	—	1503,44	1484	—	1489
125	—	—	—	—	—	—
130	2029,00	—	2042,66	2019	—	2025
140	2718,06	—	2724,98	2694	—	2710
150	3572,00	—	3578,30	3568	—	3567
160	4647,00	—	4633,91	4652	—	4634
170	5960,00	—	5918,65	5937	—	5939
175	—	—	—	—	—	—
180	7545,00	—	7494,51	7487	—	7514
190	9428,00	—	9378,81	9403	—	—
200	11660,00	—	11625,00	11625	—	—
210	14308,00	—	14275,60	14240	—	—
220	17390,00	—	17979,44	17365	—	—
225	—	—	—	—	19150	—
230	20915,00	—	20774,64	20936	—	—
240	—	—	25166,84	25019	—	—
250	—	—	29951,49	29734	30020	—
260	—	—	35760,99	35059	—	—
270	—	—	43368,23	41101	—	—
275	—	—	—	—	45070	—
280	—	—	50596,70	—	—	—
290	—	—	58665,76	—	—	—
300	—	—	67620,03	—	65510	—
310	—	—	77500,71	—	—	—
320	—	—	88343,09	—	—	—
325	—	—	—	—	92036	—
330	—	—	100219,08	—	—	—
340	—	—	113828,12	—	—	—
350	—	—	126923,91	—	137140	—
360	—	—	141865,00	—	—	—
365	—	—	—	—	153380 = krit. Druck	—
			147900 = 194,61 Atm. bei 364,3° = krit. Temp.			

[1] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. 1892 A., p. 107.

Digitized by Google

angewendeten Wassers und sie erklärten dies durch die Adhäsion des Wassers an der Wand der Glasröhre. Die Beobachtungen mit der größten Menge Wasser sind daher am zuverlässigsten, aber sie sind aus beiden angeführten Gründen nicht zweifellos.

6. Knoblauch, Linde und Klebe[1] haben mit großen Mitteln eine Untersuchung des Wasserdampfes, sowohl im gesättigten wie im überhitzten Zustande ausgeführt, und zwar zwischen 100^0 und 180^0. Der Apparat bestand aus Glas und hatte ein sehr großes Volumen. Die Drucke wurden direkt an einem großen Quecksilbermanometer, das bis zu 10 Atm. messen konnte, bestimmt. Die erhaltenen Zahlen für die Dampfdrucke sind etwas kleiner als die von Regnault. (Siehe die Besprechung der Resultate, p. 915 f.). Die angegebenen Temperaturen können noch Fehler von $0{,}1^0$ C besitzen.

Der Verlauf der Dampfspannungen ist in vorstehender Tabelle gegeben.

7. Möglichst sorgfältige und genaue Messungen haben Thiesen und Scheel[2] in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zwischen -12^0 und $+25^0$, insbesondere bei 0^0 angestellt.

Sie fanden bei 0^0 den Wert

$$4{,}579 \pm 0{,}001 \text{ mm Hg von } 0^0 \text{ und normaler Schwere} = 0{,}006025 \text{ Atm.}$$

Etwas weniger Genauigkeit, aber immerhin noch größere als die Regnault-Magnussche Zahlen, haben folgende weitere Werte:

t (C⁰)	P (mm)	t (C⁰)	P (mm)
− 11,334⁰	1,9217	+ 16,3603⁰	13,9189
− 6,561	2,6731	+ 19,8402	17,3622
+ 14,5679	12,4385	+ 24,9749	23,6818
+ 15,0593	12,8285	+ 25,4748	24,3308

b) Spezifisches Volumen s und Dampfdichte der gesättigten Dämpfe. Messungen in größerem Intervall liegen vor von Fairbairn und Tate nach ihrer oben p. 933 angegebenen Methode, ferner von Battelli nach der Isothermenmethode, von Ramsay und Young (oben Nr. 5) und von Knoblauch, Linde, Klebe (oben Nr. 6). Im kleineren Intervall sind Messungen von Wüllner und Grotrian und Bauer angestellt worden, ein Einzelwert bei 0^0 rührt von Dieterici her.

1. Fairbairn und Tate[3] haben ihre Resultate dargestellt durch die Formel

$$s = 0{,}02562 + \frac{17098}{P + 246{,}67} \quad .$$

Darin sind die Drucke P nicht in Atmosphären, sondern in Kilogramm pro m^2 gerechnet und s wird in m^3 pro 1 kg ausgedrückt. In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Volumina s in Kubikzentimeter pro 1 g angegeben.

t (C⁰)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	t (C⁰)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	t (C⁰)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g
58,20⁰	8275	86,83⁰	2623	128,41⁰	649
68,51	5333	92,65	2150	139,21	497
77,49	3715	117,16	943	144,74	433

2. Battelli (oben Nr. 4) hat aus den von ihm bestimmten Isothermen des Wasserdampfes auch die spezifischen Volumina s des gesättigten Wasserdampfes (in

[1] O. Knoblauch, R. Linde u. H. Klebe, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausg. v. Verein deutscher Ingenieure, Heft 21. 1905. — [2] M. Thiesen und K. Scheel, Abhandl. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3.** 71. 1900. — [3] W. Fairbairn und Th. Tate, Phil. Trans. **150.** 185. 1860; Phil. Mag. (4) **21.** 230. 1861.

Digitized by Google

Kubikzentimeter pro 1 g Substanz), hergeleitet und in folgender Tabelle niedergelegt. Zugleich sind darin die Dichten des gesättigten Wasserdampfes (bezogen auf Luft als Einheit) gegeben.

t (C°)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1	t (C°)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1
14,91°	80311,4	0,62732	144,21°	457,232	0,64205
21,05	55746,4	0,62858	182,90	187,622	0,65680
27,15	39534,2	0,62978	202,21	125,372	0,67052
57,01	8738,90	0,62980	231,41	72,415	0,70564
78,52	3632,41	0,63016	364,3 =	4,812 =	—
99,60	1690,46	0,63383	krit. Temp.	krit. Vol.	
130,32	661,543	0,63757			

3. WÜLLNER und GROTRIAN[1] haben die spezifischen Volumina von Wasserdampf (in Kubikzentimeter pro 1 g) nach der oben p. 933 angegebenen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten, die mit denen von FAIRBAIRN und TATE und BATTELLI gut übereinstimmen.

t	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l Luft = 1	t	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l Luft = 1
80,10°	3400,5	0,6325	110,39°	1207,0	0,6437
90,36	2385,0	0,6389	119,50	885,0	0,6594
99,84	1666,0	0,6481	134,58	580,3	0,6605

4. RAMSAY und YOUNG (oben Nr. 5) haben nach der Isothermenmethode die spezifischen Volumina im gesättigten und ungesättigten Zustand bestimmt. Bei der Annäherung an die Sättigung macht sich die Adhäsion des Glases merkbar. Die erhaltenen Zahlen sind daher um unbekannte Beträge unsicher. Doch haben sie eine gewisse Korrektion dadurch erhalten, daß sie möglichst im Anschluß an die Messungen von REGNAULT gebracht wurden. Die Verfasser fanden folgende Werte für s (in Kubikzentimeter pro 1 g) und für die Dampfdichte λ des gesättigten Dampfes (bezogen auf $H = 1$).

t (Luftthermometer)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dampfdichte λ Wasserstoff = 1
230°	73,06	10,22
240	61,28	10,40
250	51,43	10,63
260	42,19	10,94
270	36,15	11,36

5. G. BAUER[2] fand nach der oben (p. 936) angegebenen Methode, indem er einmal in München (Barometerstand B_0 = ca. 710 mm), dann auf dem Wendelstein (B_0 = ca. 620 mm), endlich auf dem Sonnblick (B_0 = ca. 520 mm) experimentierte, folgende zusammenhängende Werte von P und l (Dampfdichte gesättigten Wasserdampfes, bezogen auf Luft).

P (mm)	l	P (mm)	l	P (mm)	l
500	0,630	620	0,640	740	0,649
540	0,633	660	0,643	760	0,650
580	0,637	700	0,646		

[1] A. WÜLLNER u. O. GROTRIAN, WIED. Ann. **11.** 544. 1880. — [2] G. BAUER, WIED. Ann. **55.** 184. 1895.

Digitized by Google

Die zu diesen Drucken P gehörigen Temperaturen sind aus den obigen Tabellen zu entnehmen.

6. DIETERICI[1] bestimmte mit dem Eiskalorimeter, indem er aus der Verdampfungswärme auf die Menge der verdampften Flüssigkeit schloß, für die Temperatur 0^0 das spezifische Volumen $s = 204680$.

7. KNOBLAUCH, LINDE und KLEBE[2] haben im Intervall 100^0 bis 180^0 die spezifischen Volumina überhitzten und gesättigten Dampfes gemessen, indem sie gewogene Mengen Wasser in ein großes Volumen brachten (um die Oberflächenwirkungen zu reduzieren). Der Sättigungspunkt wurde dadurch erkannt, daß der Dampfdruck im Meßvolumen und der Dampfdruck außerhalb (es wurde mit gesättigtem Dampfdrucke geheizt) gleich wurden. Die erhaltenen Zahlen liegen zwischen denen von REGNAULT (nach der Berechnung von ZEUNER) und denen von BATTELLI, näher an den ersteren. Es ergaben sich folgende Werte:

t (C⁰)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	t (C⁰)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g
100⁰	1674	150⁰	392,1
110	1211	160	307,3
120	892,2	170	243,0
130	669,0	180	194,3
140	509,1		

39. Wasserstoff.

a) Dampfspannungen.

1. DEWAR[3] bestimmte den Siedepunkt des Wasserstoffs bei dem Drucke von im Mittel 767 mm zu $-252{,}76$, gemessen mit dem Heliumthermometer. Den Schmelzpunkt bestimmte er nach derselben Skala zu 16^0 absolut $= -257$. Der Schmelzdruck war 55 mm.

2. Die Dampfspannungen des flüssigen Wasserstoffs wurden von TRAVERS, SENTER und JACQUEROD[4] im Intervall von -259^0 bis -253^0 gemessen. Die Temperaturen wurden sowohl nach dem Heliumthermometer, wie nach dem Wasserstoffthermometer mit konstantem Volumen gemessen. Die Angaben des Heliumthermometers, die sicherer sind, erwiesen sich bei diesen Temperaturen um $0{,}19^0$ bis $0{,}21^0$ höher als die des Wasserstoffthermometers.

Es ergab sich

t (C⁰) Heliumskala	t (C⁰) Wasserstoffskala	P (mm Hg)
− 258,92⁰	—	50
− 257,90	− 258,10⁰	100
− 256,45	− 256,66	200
− 255,46	− 255,67	300
− 254,68	− 254,88	400
− 254,00	− 254,21	500
− 253,42	− 253,62	600
− 252,91	− 253,10	700
− 252,62	− 252,81	760
− 252,43	− 252,62	800

[1] C. DIETERICI, WIED. Ann. **38**. 1. 1889. — [2] O. KNOBLAUCH, R. LINDE, H. KLEBE, Mitteil. aus den Forschungsarbeiten, herausgeg. vom Verein deutscher Ingenieure. Heft 21. Berlin 1905. — [3] J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. **68**. 360. 1901. — [4] M. W. TRAVERS, G. SENTER, A. JACQUEROD, ibid. **70**. 484. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 435. 1903.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt des Wasserstoffes ist — 258,93 (Heliumskala), der Dampfdruck beim Schmelzen beträgt zwischen 49 und 50 mm.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

40. Wismut.

a) Dampfspannungen. Barus[1] fand folgende Dampfspannungen (bezw. Siedepunkte).

t	P (mm Hg)
1199°	32
1611	86
1260	97

Die Zahlen sind sehr unregelmäßig. Sie ließen sich durch die Formel darstellen:

$$\log P = 21{,}51 - \frac{12862}{T} - 3{,}868 \log T \quad .$$

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

41. Xenon.

Ramsay und Travers[2] haben von flüssigem Xenon die Dampfdrucke für eine Reihe von Temperaturen bis zur kritischen gemessen. Die direkt beobachteten Zahlen wurden nach der Formel von Ramsay und Young (p. 947) durch Vergleich mit Wasser zu einer umfangreichen Tabelle ausgedehnt. Im folgenden sind die direkt beobachteten Zahlen angegeben:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
— 89,8°	2020	— 15,6°	22310
— 41,6	11134	+ 0,35	31501
— 31,8	14696	+ 14,75 =	44112 =
— 22,5	18929	krit. Temp.	krit. Druck

42. Zink.

a) Dampfspannungen. Barus[1] fand folgende Dampfspannungen:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
684°	28	758°	99	884°	477
699	35	802	166	900	557
710	42	838	264	914	653
736	62	863	368	933	767

Sie ließen sich durch die Formel

$$\log P = 20{,}98 - \frac{8619}{T} - 3{,}868 \log T$$

darstellen.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

---

[1] C. Barus, Phil. Mag. (5) **29**. 141. 1890. — [2] W. Ramsay und M. W. Travers, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 669. 1901.

Digitized by Google

43. Zinnchlorid.

b) Dampfspannungen. S. YOUNG[1] hat die Dampfspannungen von $SnCl_4$ nach der statischen Methode gemessen, wobei er den Apparat speziell dafür einrichten mußte, da $SnCl_4$ das Quecksilber bei niederen Temperaturen unbrauchbar macht. Es ist darüber die Arbeit selbst einzusehen. Das Zinnchlorid wurde rein bezogen, dann wiederholter fraktionierter Destillation mit Beseitigung aller Feuchtigkeit unterworfen, bis es konstant siedete, nämlich bei 141,1° bei 760 mm. Die Dampfspannungen wurden nach der BIOT-REGNAULTschen Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

dargestellt, in welcher P in Millimeter Hg ausgedrückt ist, und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 1{,}19484 \qquad \log\beta = 0{,}00026212$$
$$\log b = 0{,}6824293 \qquad \log\gamma = 9{,}99631718-10$$
$$\log(-c) = 0{,}4546821$$

Indes werden die Beobachtungen in der Nähe der kritischen Temperatur etwas fehlerhaft sein, weil vermutlich die Siedetemperatur des zur Heizung benutzten Bromnaphthalins etwas zu niedrig angenommen wurde.[2]

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
−10°	3,08	110°	672,7	230°	8509
0	5,88	120	891,4	240	9915
10	10,72	130	1162,0	250	11488
20	18,72	140	1491,0	260	13242
30	31,42	150	1888,0	270	15190
40	50,88	160	2359	280	17351
50	79,68	170	2914	290	19742
60	121,1	180	3561	300	22382
70	178,8	190	4309	310	25294
80	257,5	200	5168	318,7 =	28080 =
90	362,2	210	6147	krit. Temp.	krit. Druck
100	498,5	220	7257		

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe. S. YOUNG[3] hat auch nach seiner oben (p. 934) angegebenen Methode die spezifischen Volumina gesättigten Dampfes von $SnCl_4$ bis 280° gemessen und folgende Resultate erhalten:

t (C°)	s in ccm pro 1 g	t (C°)	s in ccm pro 1 g	t (C°)	s in ccm pro 1 g
100°	173,5	170°	32,5	230°	10,93
110	131,0	180	26,6	240	9,23
120	100,6	190	22,0	250	7,81
130	78,4	200	18,85	560	6,59
140	61,9	210	15,38	270	5,52
150	49,9	220	12,94	280	4,63
160	39,9				

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49. 911. 1891. — [2] S. YOUNG, ibid. 77. 1145. 1900. — [3] S. YOUNG, ibid. 59. 935. 1891.

Digitized by Google

B. Kohlenwasserstoffe.

44. Methan.

a) Dampfspannung. OLSZEWSKI[1] hat das Methan nach zwei Methoden dargestellt und gereinigt. Erstens erhitzte er ein Gemenge von Natriumacetat, Ätznatron und Kalkhydrat. Das entstandene Gas enthält Aceton und Wasserstoff. Das Aceton wird beseitigt, indem man das Gas durch abgekühlte Röhren, die mit benetzten Glasperlen beschickt waren, gehen läßt. Der Wasserstoff läßt sich nicht wohl beseitigen. Die zweite Methode bestand darin, daß er ein Gemisch von Methyljodid und Alkohol elektrisch zersetzte (GLADSTONE und TRIBE). Das so erhaltene Gas enthält keinen Wasserstoff, wohl aber Jodmethyldampf. Die Resultate waren aber mit beiden Sorten übereinstimmend, wenn das nach der ersten Methode erhaltene Gas flüssig gemacht und eine Zeitlang sieden gelassen wurde, wodurch der Wasserstoff entfernt wurde. Die Spannungen und zugehörigen Temperaturen waren folgende:

t (Wasserstoffthermometer)	P	t (Wasserstoffthermometer)	P
− 201,5°	fest 5 mm Hg	−126,8°	11,0 Atm.
− 185,5	fest 80 mm Hg (Erstarrungsp.)	−110,6	21,4
		−105,8	26,3
− 164,0	1 Atm.	− 93,3	40,0
− 153,8	2,24 „	− 85,4	49,0
− 138,5	6,2 „	− 81,8 = krit. Temp.	54,9 = krit. Druck

b) Dichte der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit. Für die Temperatur −164,0°, d. h. unter dem Drucke von 736 mm, bestimmte OLSZEWSKI[2] die Dichte des flüssigen Methans (bezogen auf Wasser) zu $\delta_0 = 0{,}415$.

45. Äthan.

a) Dampfspannungsmessungen liegen vor von OLSZEWSKI[3], HAINLEN[4] und KUENEN[5], und für tiefe Temperaturen von KUENEN und ROBSON.[6] KUENEN schließt aus seinen Beobachtungen, daß das Äthan von HAINLEN etwas Butan enthalten haben werde. Auch das von KUENEN selbst benutzte Präparat, bei −80° destilliert, war nicht ganz rein, doch können die Fehler nur Zehntel betragen. Dagegen haben KUENEN und ROBSON sorgfältig gereinigtes Äthan benutzt und mit dem DURRETETschen Apparat untersucht. Die Temperaturen wurden mit dem Platinthermometer gemessen und auf das Luftthermometer reduziert. Die Zahlen stimmen gut mit denen von HAINLEN.

OLSZEWSKI		HAINLEN	
t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−151	noch flüssig	− 31	11
− 93	1	− 20	14,5
+ 0	23,8	− 11	18,3
+ 23,5	40.4	0	23,3
+ 29	46,7	+ 15	32,3
+ 34 = krit. Temp.	50,2 = krit. Druck	+ 34,5 = krit. Temp.	50 = krit. Druck

[1] K. OLSZEWSKI, C. R. 100. 940. 1885. Siehe L. CAILLETET, ibid. p. 943. — [2] K. OLSZEWSKI, WIED. Ann. 31. 73. 1887. — [3] K. OLSZEWSKI, Chem. Ber. 27. 3305. 1894. — [4] A. HAINLEN, LIEB. Ann. 282. 229. 1894. — [5] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) 40. 173. 1895; Comm. Leyden Nr. 16. 1895. — [6] J. P. KUENEN u. W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) 3. 149. 1902.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

KUENEN u. ROBSON		KUENEN	
t C° (Luftherm.)	P (Atm.)	t	P (Atm.)
− 75°	2,10	5,85°	27,4
− 70	2,58	10,65	30,45
− 60	3,79	15,4	33,8
− 50	5,60	22,4	39,7
− 40	7,80	29,35	45,9
− 30	10,5	31,0	47,6
− 20	14,05	32,0 =	48,8 =
− 10	18,2	krit. Temp.	krit. Druck
0	23,6		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

KUENEN hat (l. c.) einige Zahlen für das spezifische Volumen angegeben, die aber nur angenähert richtig sind.

46. Propan.

a) Dampfspannungen.

1. Bei der KÖHNLEINschen Darstellung der Paraffine bestimmte LOTHAR MEYER[1] für Propan einige Dampfspannungen. Der kritische Druck war etwa 49 Atm., die kritische Temperatur 102° C.

2. Bei derselben Darstellung erhielt aber A. HAINLEN[2] abweichende Werte, welche unten mit den von L. MEYER zusammengestellt sind; die Zahlen von HAINLEN sind in Atmosphären, die von L. MEYER in Metern Hg ausgedrückt und umgerechnet auf Atmosphären. Die Zahlen von MEYER sind erheblich zu groß.

3. OLSZEWSKI[3] hatte schon früher Propan verflüssigt und gibt ebenfalls eine Reihe von Dampfspannungen.

Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

t (C°)	L. MEYER	HAINLEN	OLSZEWSKI	
	P (Atm.)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
− 33°	1,88	1,8	−151°	flüssig
− 19	2,74	2,7	− 45	1
− 11	3,66	3,6	+ 0	5,0
− 5	4,16	4,1	+ 10	7,4
− 2	4,88	4,8	+ 20	8,8
+ 1	5,12	5,1	+ 30	11,1
+ 12,5	7,12	7,1	+ 43	15,7
+ 22	10,00	9,0	+ 49	18
+ 34	13,8	—	+ 97 =	44 =
+ 53	18,3	17	krit. Temp.	krit. Druck
+ 85	46,1	35		
+102	60	48,5		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

47. Normales Pentan.

a) Dampfspannung. Messungen bis zur kritischen Temperatur liegen vor von S. YOUNG.[4] Das normale Pentan wurde durch fraktionierte Destillation aus

[1] L. MEYER, Berl. Ber. **26.** 2070. 1892. — [2] A. HAINLEN, LIEB. Ann. **282.** 229. 1894. — [3] K. OLSZEWSKI, Chem. Ber. **27.** 3305. 1894. — [4] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **71.** 446. 1897.

Digitized by Google

dem MERKschen „Pentan" erhalten, das selbst aus amerikanischem Petroleum durch Destillation dargestellt wurde. Der Siedepunkt war 36,3° ($B = 760$ mm), das spezifische Gewicht bei 0° 0,64539. Die Dampfdrucke wurden mit dem vielfach vom Verfasser benutzten Apparat gemessen und lassen sich durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^\tau + c\beta^\tau$$

darstellen, worin

$$a = 7{,}62281 \qquad \log\alpha = 9{,}99926637-10$$
$$\log(-b) = 0{,}6568616 \qquad \log\beta = 9{,}9948608-10$$
$$\log(-c) = 0{,}0980498 \qquad \tau = t + 20$$

war. Die Berechnung gab bei niedrigen Drucken bis zu 1% Abweichung, bei höheren viel geringere gegen die Beobachtungen.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
− 30°	38,50	70°	2114,8	170°	16350
− 20	67,85	80	2742,1	180	19362
− 10	114,05	90	3501,5	190	22540
0	183,40	100	4409,1	195	24271
10	283,65	110	5482,5	196,5	24810
20	423,65	120	6740,5	197	24991
30	613,9	130	8203,0	197,2 =	25063 =
40	865,3	140	9890	(krit. Temp.)	(krit. Druck)
50	1190,2	150	11826		
60	1601,8	160	14032		

b) Spezifische Volumina der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes. Auch diese wurden von dem Verfasser gemessen und direkt in Kubikzentimeter pro 1 g bestimmt.

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,54946	—	130°	2,0175	32,20
10	1,5724	—	140	2,0890	25,90
20	1,5967	—	150	2,1720	21,00
30	1,6220	404,0	160	2,2760	16,92
40	1,6495	295,0	170	2,4030	13,61
50	1,6786	220,0	180	2,5860	10,69
60	1,7095	166,0	190	2,9025	7,88
70	1,7424	127,1	195	3,2625	6,215
80	1,7780	98,75	196	3,4310	5,730
90	1,8172	77,60	196,5	3,560	5,430
100	1,8595	61,45	197,0	3,798	4,990
110	1,9055	49,35	197,2 =	4,303 =	4,303 =
120	1,9580	39,95	krit. Temp.	krit. Vol. ber.	krit. Vol. berechn.

48. Isopentan.

Eine ausführliche Untersuchung des Isopentans hat YOUNG[1] zum Teil in Verbindung mit THOMAS[2] angestellt. Das Isopentan wurde in zwei Proben benutzt, von denen die eine von KAHLBAUM bezogen, wiederholt mit Schwefel- und Salpetersäure gereinigt, mit Natronhydrat entwässert und zehnmal fraktioniert wurde, während die andere aus Amyljodid selbst bereitet wurde. Beide hatten den Siedepunkt 27,95° ($B = 760$ mm). Das spezifische Gewicht bei 0° war 0,63925.

[1] S. YOUNG, Proc. Phys. Soc. 1895. p. 602. — [2] S. YOUNG und G. THOMAS, ibid. p. 658. 666. Abgedruckt und übersetzt in Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 193. 1899.

Digitized by Google

a) Die Dampfdrucke ließen sich durch die BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$$

darstellen und zwar zwischen − 30 und + 187,8° der kritischen Temperatur. Es war darin (P in Millimetern ausgedrückt):

$a = 11{,}371605$	$\log \alpha = 9{,}99968451-10$
$b = -8{,}030139 \log(-b) = 0{,}9047231$	$\log \beta = 9{,}99484097-10$
$c = -1{,}575796 \log(-c) = 0{,}1975000$	$\tau = t + 30$

Folgendes sind die erhaltenen Resultate[1]:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
− 30°	58,30	60°	2035,6	150°	13804
− 20	100,06	70	2653,0	160	16285
− 10	163,95	80	3400,8	170	19094
0	257,74	90	4295,6	180	22262
10	390,52	100	5354,5	185	23992
20	572,59	110	6596,1	186	24350
30	815,34	120	8039,9	187	24713
40	1131,1	130	9706,7	187,8 =	25005 =
50	1533,2	140	11620	krit. Temp.	(krit. Druck)

b) Spezifisches Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes. Auch diese wurden von dem Verfasser nach verschiedenen Methoden gemessen. In der folgenden Tabelle sind sie ausgedrückt in Kubikzentimeter pro 1 g und es sind auch die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes (bezogen auf Wasser) angegeben. Das kritische Volumen und die kritische Dichte ist aus dem Durchmessergehalt von MATHIAS berechnet.

t	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit bezog. auf Wasser	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe bezog. auf Wasser
0°	1,5644	—	—	—
10	1,5885	0,6259	607,5	0,0016
20	1,6141	0,6196	424,0	0,0024
30	1,6413	0,6092	303,0	0,0033
40	1,6700	0,5988	232,2	0,0045
50	1,7005	0,5881	167,6	0,0060
60	1,7329	0,5769	127,9	0,0078
70	1,7679	0,5656	98,9	0,0101
80	1,8005	0,5540	77,9	0,0128
90	1,8475	0,5413	61,85	0,0162
100	1,8940	0,5278	49,43	0,0203
110	1,9455	0,5140	39,80	0,0251
120	2,0037	0,4991	32,20	0,0311
130	2,0720	0,4826	26,10	0,0383
140	2,1530	0,4642	21,15	0,0473
150	2,2500	0,4445	17,14	0,0583
160	2,3780	0,4206	13,72	0,0729
170	2,5550	0,3914	10,71	0,0932
180	2,8580	0,3498	7,95	0,1258
185	3,1830	0,3142	5,965	0,1575
187	3,5000	0,2857	5,125	0,1834
187,8 = krit. Temp.	4,2260 = krit. Volumen ber.	0,2344 = krit. Dichte ber.	4,226 = krit. Volumen ber.	0,2344 = krit. Dichte ber.

[1] Siehe die Berechnungen von J. E. VERSCHAFFELT, Comm. Phys. Lab. Leyden. Nr. 55. 1899/1900. p. 1—9.

Digitized by Google

49. Normales Hexan.

a) Dampfspannung.

1. THOMAS und YOUNG[1] haben eine sehr eingehende Untersuchung des gesamten Verlaufs der Druck-, Volumen- und Temperaturzusammenhänge des Hexans vorgenommen. Ihr Präparat war von KAHLBAUM bezogen, zweimal mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelsäure und Salpetersäure geschüttelt, dann mit konzentrierter Lösung von Ätzkali behandelt, viermal mit Wasser gewaschen, dann mit Kali getrocknet, endlich elfmal fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt ergab sich zu 69° ($B = 760$ mm), das spezifische Gewicht bei 0° zu 0,67696.

Die Beobachtungen ließen sich durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$$

darstellen, worin die Konstanten die Werte haben:

$$a = 0{,}504206 \qquad \log\alpha = 0{,}00042355$$
$$\log b = 0{,}5062310 \qquad \log\beta = 9{,}99588745-10$$
$$\log(-c) = 0{,}3615166 \qquad \tau = t + 10$$

2. WORINGER[2] hat im Intervall bis zu 1 Atmosphäre nach der statischen Methode Hexan untersucht. Über die Reinheit seiner Substanz fehlen Angaben, sie dürfte mit der von YOUNG erzielten nicht konkurrieren können.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

t	THOMAS u. YOUNG P (mm)	WORINGER P (mm)	THOMAS u. YOUNG t	THOMAS u. YOUNG P (mm)
− 30°	7,45	—	120°	2982,4
− 20	14,25	—	130	3723
− 10	25,90	—	140	4953
+ 0	44,92	46,31	150	5606
10	74,67	76,81	160	6778
20	119,42	122,50	170	8123
30	184,40	188,64	180	9659
40	275,85	281,44	190	11407
50	400,90	408,08	200	13385
60	567,62	576,60	210	15619
70	784,80	795,80	220	18133
80	1062,0	—	230	20957
90	1409,4	—	233	21870
100	1837,6	—	234,0	22181
110	2358,0	—	234,8 = krit. Temp.	22433 = krit. Druck

b) Spezifisches Volumen der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes. Auch diese wurden von THOMAS und YOUNG gemessen. Das kritische Volumen wurde aus dem Durchmessergesetz von MATHIAS berechnet. Die folgende Tabelle enthält σ und s in Kubikzentimeter pro 1 g und die Dichtigkeit δ_s der Flüssigkeit und δ des Dampfes, bezogen auf Wasser.

---

[1] G. L. THOMAS u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 67. 1071. 1895. — [2] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. 34. 257. 1900.

Digitized by Google

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ_s der Flüssigkeit bezog. auf Wasser	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ der Dämpfe bezogen auf Wasser
0°	1,47719	—	—	—
10	1,4963	—	—	—
20	1,5168	—	—	—
30	1,5374	—	—	—
40	1,5594	—	—	—
50	1,5828	—	—	—
60	1,6075	0,6221	402,0	0,0025
70	1,6334	0,6122	297,0	0,0034
80	1,6605	0,6021	224,0	0,0045
90	1,6897	0,5918	171,0	0,0059
100	1,7201	0,5814	133,0	0,0075
110	1,7534	0,5703	105,0	0,0095
120	1,7894	0,5588	83,3	0,0120
130	1,8290	0,5468	66,6	0,0150
140	1,8715	5,5343	53,7	0,0186
150	1,9205	0,5207	43,5	0,0236
160	1,9750	0,5063	35,3	0,0283
170	2,0355	0,4913	28,8	0,0347
180	2,1050	0,4751	23,65	0,0423
190	2,1880	0,4576	19,4	0,0515
200	2,2910	0,4365	15,80	0,0633
210	2,4250	0,4124	12,66	0,0790
220	2,6250	0,3810	9,89	0,1012
230	3,0040	0,3329	7,12	0,1405
233	3,2890	0,3040	6,03	0,1658
234	3,4698	0,2883	5,535	0,1807
234,8 = krit. Temp.	4,2680 = krit. Volumen ber.	0,2343 = krit. Dichte ber.	4,268 = krit. Volumen ber.	0,2343 = krit. Dichte ber.

50. Diisopropyl.

Diese Substanz wurde von YOUNG und FORTEY[1] untersucht. Über die sehr schwierige Reindarstellung derselben muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. Der normale Siedepunkt ergab sich zu 58,08, das spezifische Gewicht bei 0° zu 0,67948.

a) Dampfspannungen. Dieselben wurden bis zur kritischen Temperatur gemessen und ließen sich durch die BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{\tau} + c\,\beta^{\tau}$$

darstellen, in welcher die Konstanten die Werte haben:

$$a = 14{,}002278 \qquad \log\alpha = 9{,}99979200-10$$
$$\log(-b) = 1{,}0271804 \qquad \log\beta = 9{,}99533068-10$$
$$\log(-c) = 0{,}2303031 \qquad \tau = t^0 + 10$$

Die berechneten Werte weichen bei niedrigen Temperaturen bis zu fast 1 % von den beobachteten ab.

---

[1] S. YOUNG u. E. C. FORTEY, Journ. Chem. Soc. 77. 1126. 1900.

Digitized by Google

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C⁰)	P (mm)	t (C⁰)	P (mm)	t (C⁰)	P (mm)
− 10⁰	45,4	80⁰	1444,8	170⁰	9781
+ 0	76,05	90	1880,9	180	11536
10	122,25	100	2409,7	190	13519
20	189,4	110	3043,0	200	15752
30	283,8	120	3793,2	210	18258
40	412,6	130	4673	220	21062
50	584,1	140	5697	225	22588
60	806,8	150	6879	227,35 =	23330 =
70	1090,3	160	8234	krit. Temp.	krit. Druck

b) Spezifische Volumina der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes. Auch diese wurden von denselben Beobachtern nach verschiedenen Methoden gemessen. Die kritischen Werte wurden aus dem Durchmessergesetz von MATHIAS berechnet.

t (C⁰)	Spez. Vol. σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C⁰)	Spez. Vol. σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g
0⁰	1,4717	—	140⁰	1,8748	42,4
10	1,4909	—	150	1,9240	35,4
20	1,5163	—	160	1,9805	28,4
30	1,5326	—	170	2,0470	23,30
40	1,5547	—	180	2,1255	19,17
50	1,5777	392	190	2,2185	15,72
60	1,6019	290	200	2,3395	12,77
70	1,6276	219	210	2,5075	10,14
80	1,6559	166,5	220	2,8050	7,57
90	1,6860	129,0	225	3,1265	6,065
100	1,7180	101,0	226,5	3,3700	5,410
110	1,7520	80,0	227,4 =	4,148 =	4,148 =
120	1,7891	64,3	krit. Temp.	krit. Vol. ber.	krit. Vol. ber.
130	1,8300	52,0			

51. Normales Heptan.

Für diese Substanz wurden die Dampfspannungen und die spezifischen Volumina von S. YOUNG[1] gemessen. Das Präparat war ein vollkommen reines, von THORPE[2] hergestelltes. Sein Siedepunkt ist 98,43⁰ ($B = 760$ mm), das spezifische Gewicht bei 0⁰ ist 0,70048.

a) Dampfspannungen. Dieselben ließen sich durch die BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$$

darstellen, worin die Konstanten die Werte haben:

$a = 1{,}145148$	$\log \alpha = 0{,}00053408$
$\log b = 0{,}3857922$	$\log \beta = 9{,}99596377-10$
$\log(-c) = 0{,}4010018$	$\tau = t^0$ C

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 73. 675. 1898. — [2] T. E. THORPE, ibid. 7. 213. 1880.

Digitized by Google

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	11,45	100°	794,93	200°	7271,8
10	20,51	110	1053,3	210	8608,6
20	35,16	120	1372,1	220	10130
30	57,87	130	1759,9	230	11857
40	91,78	140	2226,1	240	13811
50	140,74	150	2780,4	250	16020
60	209,32	160	2433,3	260	18511
70	302,77	170	4196,0	264	19595
80	407,26	180	5080,9	266,9 =	20399 =
90	588,74	190	6101,3	krit. Temp.	krit. Druck

b) Spezifische Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes. Dieselben sind in der folgenden Tabelle in Kubikzentimeter pro 1 g angegeben und dazu die Dichtigkeiten, bezogen auf Wasser. Die kritische Dichte und daraus das kritische Volumen ist aus dem Durchmessergesetz von MATHIAS berechnet.

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ_s der Flüssigkeit, bezog. auf Wasser	Spez. Vol. s der gesättigen Dämpfe in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe, bezog. auf Wasser
0°	1,4276	—	—	—
10	1,4450	—	—	—
20	1,4629	—	—	—
30	1,4813	—	—	—
40	1,5003	—	—	—
50	1,5200	—	—	—
60	1,5406	—	—	—
70	1,5621	0,6402	697	0,0014
80	1,5846	0,6311	501	0,0020
90	1,6082	0,6218	370	0,0027
100	1,6330	0,6124	279	0,0036
110	1,6591	0,6027	213,1	0,0047
120	1,6875	0,5926	164,8	0,0061
130	1,7180	0,5821	129,0	0,0078
140	1,7510	0,5711	102,3	0,0098
150	1,7862	0,5598	81,8	0,0122
160	1,8245	0,5481	66,3	0,0151
170	1,8660	0,5359	54,1	0,0185
180	1,9112	0,5232	44,6	0,0224
190	1,9620	0,5096	36,8	0,0272
200	2,0195	0,4952	30,27	0,0330
210	2,0865	0,4793	24,97	0,0401
220	2,1665	0,4616	20,44	0,0489
230	2,2665	0,4414	16,66	0,0600
240	2,3940	0,4177	13,43	0,0745
250	2,5730	0,3877	10,57	0,0946
260	2,8930	0,3457	7,77	0,1287
264	3,1590	0,3166	6,50	0,1538
266,5	3,5480	0,2819	5,280	0,1895
266,9 = krit. Temp.	4,266 = krit. Volumen ber.	0,2344 = krit. Dichte ber.	4,266 = krit. Volumen ber.	0,2344 = krit. Dichte ber.

52. Hexamethylen.

Diese Substanz wurde von YOUNG und FORTEY[1] sowohl in bezug auf Dampfspannungen wie in bezug auf spezifische Volumina untersucht. Die Substanz

[1] S. YOUNG u. E. C. FORTEY, Journ. Chem. Soc. 75. 873. 1895.

Digitized by Google

wurde aus galizischem Petroleum hergestellt und wiederholt fraktioniert kristallisiert, bis sie den Schmelzpunkt 4,7° hatte. Der Siedepunkt war 80,85° ($B = 760$ mm), das spezifische Gewicht bei 10,6° 0,78715. Das spezifische Gewicht bei 0°, wo die Substanz fest ist, wurde aus einer Kurve berechnet zu 0,79675.

a) Dampfspannungen. Die bis zur kritischen Temperatur gemessenen Dampfspannungen ließen sich durch die BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$$

darstellen, worin die Konstanten die Werte hatten

$a = 1{,}424527$	$\log\alpha = 0{,}00049715$
$\log b = 0{,}8718160$	$\log\beta = 1{,}99608748$
$\log(-c) = 0{,}3680596$	$\tau = t^0$ C

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	27,85	110°	1691,0	220°	13526
10	47,09	120	2155,4	230	15622
20	76,58	130	2709,1	240	17961
30	120,16	140	3362,0	250	20565
40	182,49	150	4124,5	260	23461
50	269,05	160	5007,3	270	26680
60	386,07	170	6021,9	277	29206
70	540,51	180	7199,9	280,0 =	30234 =
80	739,91	190	8494,5	krit. Temp.	krit. Druck
90	992,34	200	9980,2		
100	1306,8	210	11651		

b) Spezifisches Volumen der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe. Diese wurden von denselben Autoren nach verschiedenen Methoden gemessen und sind in der folgenden Tabelle in Kubikzentimeter pro 1 g angegeben. Die kritischen Volumina sind aus dem Diametergesetz von MATHIAS berechnet.

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,2551	—	170°	1,6130	45,8
10	1,2700	—	180	1,6482	38,1
20	1,2855	—	190	1.6875	31,85
30	1,3012	—	200	1,7302	26,75
40	1,3174	—	210	1,7775	22,54
50	1,3341	—	220	1,8327	19,05
60	1,3514	—	230	1,8970	16,00
70	1,3688	—	240	1,9750	13,34
80	1,3878	—	250	2,0745	11,04
90	1,4073	266	260	2,2060	9,00
100	1,4279	204	270	2,424	6,98
110	1,4496	159	274	2,570	6,12
120	1,4726	125,5	277	2,746	5,39
130	1,4970	100,0	279	2,947	4,75
140	1,5233	80,8	280 =	3,659 =	3,659 =
150	1,5509	66,3	krit. Temp.	krit. Vol. ber.	krit. Vol. ber.
160	1,5810	55,0			

Digitized by Google

53. Diisobutyl.

Die Substanz wurde von YOUNG und FORTEY[1] untersucht. Das Präparat wurde durch die Einwirkung von Natrium auf Isobutylbromid dargestellt und sorgfältig gereinigt und getrocknet und destilliert. Der normale Siedepunkt ergab sich zu 109,2, das spezifische Gewicht bei 0^0 zu 0,71021.

a) Dampfspannungen. Dieselben wurden bis zur kritischen Temperatur ausgedehnt und ließen sich durch die BIOTsche Formel darstellen

$$\log P = a + b\,\alpha^\tau + c\,\beta^\tau \quad ,$$

in welcher die Konstanten die Werte haben:

$a = 2{,}918091$	$\log \alpha = 0{,}00104426$
$\log b = 9{,}9278768-10$	$\log \beta = 9{,}99619775-10$
$\log(-c) = 0{,}4197746$	$\tau = t^0 - 10$

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	7,11	100°	581,15	200°	5666,5
10	13,0	110	777,9	210	6729,5
20	22,77	120	1022,6	220	7941
30	38,19	130	1322,5	230	9319
40	61,68	140	1684,9	240	10883
50	96,19	150	2118,2	250	12654
60	145,85	160	2630,6	260	14660
70	218,3	170	3231,8	270	16929
80	304,9	180	3930,2	276,8 =	18640 =
90	425,6	190	4738,0	krit. Temp.	krit. Druck

b) Spezifische Volumina der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe. Diese wurden von denselben Autoren nach verschiedenen Methoden bis in die Nähe des kritischen Punktes gemessen. Die kritischen Werte wurden aus dem Durchmessergesetz von MATHIAS berechnet. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,4080	—	160°	1,7795	75,8
10	1,4248	—	170	1,8172	62,1
20	1,4422	—	180	1,8577	51,1
30	1,4602	—	190	1,9030	42,2
40	1,4784	—	200	1,9542	34,8
50	1,4977	—	210	2,0120	28,7
60	1,5170	—	220	2,0792	23,8
70	1,5376	—	230	2,1585	19,63
80	1,5583	—	240	2,2555	16,07
90	1,5802	460	250	2,3805	13,02
100	1,6036	337	260	2,5560	10,31
110	1,6280	251	270	2,8710	7,57
120	1,6540	191	274	3,1370	6,36
130	1,6821	148	276,8 =	4,227 =	4,227 =
140	1,7122	117,2	krit. Temp.	krit. Vol. ber.	krit. Vol. ber.
150	1,7447	93,3			

[1] S. YOUNG u. E. C. FORTEY, Journ. Chem. Soc. 77. 1136. 1900.

Digitized by Google

54. Normales Oktan.

a) Dampfspannungen.

1. Die Substanz wurde von YOUNG[1] ausführlich untersucht. Sie war aus einem KAHLBAUMschen Präparat durch wiederholtes Schütteln mit Schwefelsäure und Salpetersäure, durch Behandlung mit Ätznatron, Waschen mit Wasser, Trocknen über Phosphorpentoxyd und fraktionierte Destillation gereinigt, so daß sie einen konstanten normalen Siedepunkt von 125,8° zeigte. Das spezifische Gewicht war 0,71849 bei 0°.

Die Drucke ließen sich durch die BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$$

darstellen, in welcher die Konstanten die Werte hatten:

$a = -0{,}89075$	$\log \alpha = 0{,}0240039$
$\log b = 0{,}6302859$	$\log \beta = 9{,}7195426-10$
$\log(-c) = 0{,}4196845$	$\tau = t^0 - 10$

Indes zeigten sich bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes hier größere Abweichungen der berechneten gegen die beobachteten Werte (bis zu 73 bezw. 71 mm), welche einem Temperaturunterschied von 0,35 bis 0,3° entsprechen. Dieselbe nicht ganz vollkommene Übereinstimmung zeigt sich auch bei diesen Temperaturen zwischen den beobachteten und den aus einem Kurvenzuge entnommenen Volumina. Dieselben Differenzen zeigten auch die Messungen von RAMSAY und YOUNG bei Zinnchlorid und Essigsäure. Da alle drei Substanzen kritische Punkte über 280° haben, so glaubt der Verfasser, daß der Siedepunkt des Bromnaphthalins, welches zur Heizung benutzt wurde, etwas zu niedrig angenommen wurde.

2. In kleinem Intervall (bis zu 1 Atm.) wurde Oktan auch von WORINGER[2] untersucht. Über die Reinheit der Substanz liegen keine Angaben vor. Die Messungen wurden im LANDOLTschen Laboratorium ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	YOUNG P (mm)	WORINGER P (mm)	t (C°)	YOUNG P (mm)
0°	2,90	4,02	160°	1802,4
10	5,62	7,43	170	2249,0
20	10,35	13,11	180	2775,4
30	18,21	22,18	190	3390,7
40	30,71	36,18	200	4105,6
50	49,83	57,08	210	4928,9
60	78,10	87,27	220	5874,6
70	118,55	129,84	230	6955,0
80	174,8	188,35	240	8184,5
90	251,0	266,97	250	9578,8
100	351,95	370,49	260	11156
110	482,8	504,23	270	12937
120	649,3	674,02	280	14942
130	859,4	—	290	17198
140	1114,5	—	296,2 =	18734 =
150	1426,9	—	krit. Temp.	krit. Druck

b) Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe wurden ebenfalls von YOUNG gemessen. Die kritischen Werte wurden aus dem Durchmessergesetz berechnet.

---

[1] S. YOUNG, Journ. of Chem. Soc. 77. 1145. 1900. — [2] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. 34. 257. 1900.

Digitized by Google

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s der gesättigten Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,3918	—	160°	1,7326	116,5
10	1,4080	—	170	1,7647	93,9
20	1,4240	—	180	1,8000	76,1
30	1,4405	—	190	1,8380	62,2
40	1,4577	—	200	1,8808	51,1
50	1,4754	—	210	1,9270	42,3
60	1,4939	—	220	1,9790	34,8
70	1,5127	—	230	2,0405	28,7
80	1,5326	—	240	2,1135	23,6
90	1,5532	—	250	2,1960	19,54
100	1,5745	—	260	2,2950	16,07
110	1,5975	—	270	2,4250	12,96
120	1,6214	303	280	2,6190	10,17
130	1,6472	233	290	2,9720	7,43
140	1,6741	183	296,2 =	4,297 =	4,297 =
150	1,7021	145	krit. Temp.	krit. Vol. ber.	krit. Vol. ber.

55. Dekan (Diamyl) ($C_{10}H_{22}$).

a) Dampfspannungen.

WORINGER[1] hat im LANDOLTschen Laboratorium ein Präparat untersucht, über dessen Reinheit Angaben l. c. fehlen. Die Messungen geschahen nach der statischen Methode bis 1 Atm. und die erhaltenen Zahlen wurden nach der DUPRÉschen Formel ausgeglichen. Es ergab sich

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	0,62	60°	24,70	120°	246,99
10	1,34	70	38,78	130	336,92
20	2,68	80	58,98	140	453,16
30	5,03	90	87,26	150	601,69
40	8,95	100	125,93	160	789,75
50	15,18	110	178,03		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

56. Äthylen.

a) Dampfspannungen. 1. CAILLETET[2] bestimmte die Drucke, unter denen Äthylen sich bei verschiedenen Temperaturen verflüssigt. Sein Äthylen war nach der gewöhnlichen Methode durch Erhitzen von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, und ging zunächst durch abgekühlte Schwefelsäure, welche den Äther zurückhielt und dann durch Kalilauge, die die schweflige Säure zurückhielt. Die kritische Temperatur war nahezu 13°.

2. VILLARD[3] bereitete Äthylen aus Boranhydrid und Alkohol. Der kritische Punkt war bei 10°. Die Spannungen wurden an einem Federmanometer gemessen, das nach den AMAGATschen Kohlensäurewerten geeicht war. Die Zahlen von VILLARD sind kleiner als die von CAILLETET.

3. Aus den Messungen der Isothermen von AMAGAT[4] lassen sich die Dampfdrucke ebenfalls ableiten, was aber von ihm nicht ausgeführt zu sein scheint.

[1] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 257. 1900. — [2] L. CAILLETET, C. R. **94**. 1824. 1880. — [3] P. VILLARD, Ann. Chim. Phys. (7) **10**. 387. 1897. — [4] E. H. AMAGAT, Ann. Chim. Phys. (6) **29**. 70. 1893.

Digitized by Google

Die Resultate von CAILLETET und VILLARD sind folgende:

CAILLETET		VILLARD			
t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
−103°	1	−104°	1	−30°	18,7
1	45	−85	2,85	0	40,2
4	50	−80	3,55	6	46,1
8	56	−60	7,5	9,5	49,5
10	60	−40	14,3	9,9	50,1

4. Die Dampfspannungen unter einer Atmosphäre sind von OLSZEWSKI[1] bestimmt worden.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
−150,4°	9,8	−129,7°	72	−111°	346
−148	12	−126	107	−108	441
−139	31	−122	146	−105	546
−132	56	−115,5	256	−103	750

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ und der Flüssigkeit δ_σ. CAILLETET und MATHIAS[2] fanden nach ihrer oben (p. 934) angegebenen Methode folgende Werte für die Dichte δ des gesättigten Dampfes von Äthylen (bezogen auf Wasser von 4° als Einheit).

t	δ	t	δ
−30,0°	0,0829	−2,0	0,0881
−23,0	0,0389	+4,5	0,1127
−11,5	0,0528	+8,9	0,1500

Es ist $\delta = 0{,}1929 - 0{,}00188\,t - 0{,}0346\sqrt{9{,}2 - t}$. Für die kritische Dichte ergab sich daraus $\delta = 0{,}22$.

Für die Flüssigkeit bestimmten sie ebenfalls einige Werte der Dichte, die sich größer ergaben, als die von BLEEKRODE[3] früher bestimmten. Sie fanden:

t (C°)	δ_σ
−21,0°	0,414
−3,7	0,383
+4,3	0,332
+6,2	0,310

57. Isoamylen.

a) Dampfspannung. NADEJDINE[4] hat die Dampfspannungen von Isoamylen, über dessen Reindarstellung das Original nachzusehen ist, bis zur kritischen Temperatur untersucht und zwar mit dem Apparat von SAJONTSCHEWSKI (siehe oben p. 907), bei welchem nur statt des Luftmanometers ein Wasserstoffmanometer angewandt war. Seine Resultate sind folgende:

[1] K. OLSZEWSKI, C. R. 99. 133. 1884. — [2] L. CAILLETET und E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) 5. 549. 1886. — [3] L. BLEEKRODE, Journ. de phys. (2) 4. 109. 1885. — [4] A. NADEJDINE, Journ. russ. phys. Ges. 14. 157. 536. 1882; 15. 25. 1883; Beibl. 7. 678. 1883.

Digitized by Google

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
60°	2,3	160°	21,0
80	4,0	180	28,2
100	6,1	190	32,8
120	10,0	191,6 =	34,0 =
140	14,5	krit. Temp.	krit. Druck

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

58. Hexylen (C_6H_{12}).

a) Dampfspannung. WORINGER[1] hat im Intervall bis zu 1 Atm. Hexylen untersucht, über dessen Reinheit Angaben (l. c.) fehlen. Die Untersuchung wurde in dem LANDOLTschen Laboratorium ausgeführt, die erhaltenen Zahlen wurden nach der DUPRÉschen Formel ausgeglichen. Es ergab sich

t (C°)	P (mm)	(t C°)	P (mm)
0°	52,57	40°	314,90
10	86,86	50	452,11
20	138,85	60	631,32
30	212,70	65	738,90

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

59. Acetylen.

a) Dampfspannungen. Messungen darüber liegen von CAILLETET, ANSDELL, WILLSON und SUCHERT, VILLARD und KUENEN vor, die aber gar nicht übereinstimmen.[2]

1. Acetylen wurde zuerst von CAILLETET[3] verflüssigt, und es wurden von ihm auch die Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, jedoch sind seine Zahlen ganz unbrauchbar. Nach seinen Angaben wären die zusammengehörigen Werte von P und T folgende:

$$t\ (\text{C}^0) = +1^0 \quad 2{,}5 \quad 10 \quad 18 \quad 25 \quad 31^0$$
$$P\ (\text{Atm.}) = 48 \quad 50 \quad 63 \quad 83 \quad 94 \quad 103 \quad .$$

2. Bald darauf hat ANSDELL[4] nach der Methode von ANDREWS Acetylen in bezug auf seine Dampfspannungen untersucht und ganz andere Werte erhalten, nämlich

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
− 23°	4,01	13,5°	32,77
− 10	17,06	31,6	56,20
0	21,53	36,9	67,96

Die kritische Temperatur ist $\vartheta = 37{,}05^0$.

3. WILLSON und SUCHERT[5] geben eine Reihe von Dampfdrucken zwischen $t = -72{,}2$, dem normalen Siedepunkt, und $t = +19{,}5^0$. Die Zahlen stimmen mit denen von ANSDELL gut überein.

[1] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. — [2] Bei den Zahlen von R. PICTET, Ztschr. f. kompr. u. flüssige Gase **1.** 32. 1892 muß wohl ein Fehler vorliegen. — [3] L. CAILLETET, C. R. **85.** 851. 1877. — [4] G. ANSDELL, Proc. Roy. Soc. Lond. **29.** 209. 1879. — [5] WILLSON u. SUCHERT, FRANKLIN-Institute 1895.

Digitized by Google

4. P. VILLARD[1] hat neuerdings die Dampfdrucke des Acetylens gemessen. Seine Zahlen sind größer als die von ANSDELL, kleiner als die CAILLETETS. Er schreibt die Abweichungen gegen ANSDELL dem zu, daß dessen Gas nicht rein war, aber auch sein Gas war nicht ganz rein. Seine Resultate sind folgende:

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
− 90° (fest)	0,69	− 50°	5,3	+ 11,5°	34,8
− 85 (fest)	1	− 40	7,7	+ 15,0	37,9
− 81 (Schmelzp.)	1,25	− 23,8	13,2	+ 20,0	42,8
− 70 (flüssig)	2,22	0	26,05		
− 60	3,55	+ 5,8	30,3		

5. KUENEN[2] hat bei seinen Untersuchungen über Gasmischungen auch einige Angaben über die Dampfspannungen des Acetylen gemacht, das zwar gereinigt und getrocknet wurde, aber doch nicht den höchsten Grad der Reinheit besaß. Seine Zahlen sind folgende:

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
14,95°	38,1	30,8°	55,0
20,15	43,2	35,25 = krit. Temp.	61,0 = krit. Druck
26,8	50,3		
27,1	50,5		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

60. Acetylenhydrat $C_2H_2(6\,H_2O)$.

VILLARD[3] hat auch von dem Hydrat des Acetylens einige Dampfdrucke gemessen.

t (C°)	P (Atm.)
0°	5,75
7	9,4
9,6	16,4
15,0	33,0

C. Alkohole.

61. Methylalkohol.

a) Dampfspannungen. Für Methylalkohol liegen ausführliche Messungen vor von

REGNAULT	zwischen	− 20	und	+ 140°
RAMSAY und YOUNG	„	− 30	„	+ 250
NADEJDINE	„	+ 80	„	+ 233 .

Ferner noch in kleinem Intervall Messungen von LANDOLT, KONOWALOW, DITTMAR und FAWSITT, RICHARDSON und C. G. SCHMIDT.

Das Wesentliche über ihr Material und die Darstellung der Resultate ist folgendes:

1. REGNAULT[4] stellte Methylalkohol aus reinem kristallisierten Oxalsäuremethylester her, den er mit Wasser kochte. Der entwickelte Methylalkohol

[1] P. VILLARD, C. R. **120.** 1262. 1895; Ann. chim. phys. (7) **10.** 387. 1897. — [2] J. P. KUENEN, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 678. 1897. — [3] P. VILLARD, C. R. **120.** 1262. 1895. — [4] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 456.

Digitized by Google

enthielt viel Wasser, das er durch mehrfache Rektifikation über kaustischem Kalk entfernte. Er stellte drei Reihen von Beobachtungen an, die der Formel genügten

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+14} + c\,\beta^{t+14} \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden des Luftthermometers gegeben sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 5{,}9051569$	$\log\alpha = 9{,}9977329-10$
$b = -4{,}5376050$	$\log\beta = 9{,}9891933-10$
$c = -0{,}3666842$	

2. Ramsay und Young[1] haben eine eingehende Untersuchung des Methylalkohols vorgenommen. Die Reindarstellung desselben bewirkten sie auf folgende Weise. Fein kristallisiertes Methyloxalat wurde mit Ammoniak destilliert, dann rektifiziert und über ungelöschtem Kalk destilliert. Das Destillat wurde nochmals von Baryumoxyd fortdestilliert und blieb dann mehrere Wochen über Kupfersulfatanhydrid. Dann wurde es sechsmal über Natrium destilliert und endlich fraktionierter Destillation unterworfen, von der die Partie mit dem Siedep. 64,7° bei 760 mm genommen wurde. Während der ganzen Destillation stieg der Siedepunkt um nicht mehr als 0,05°.

Die Dampfspannungen wurden durch die Formel dargestellt

$$\log P = a + b\,\alpha^{t} + c\,\beta^{t} \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden (Luftthermometer) angegeben sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 22{,}307096$	$\log\alpha = 9{,}99988416-10$
$\log(-b) = 1{,}2649587$	$\log\beta = 9{,}99599796-10$
$\log(-c) = 0{,}3855770$	

Die erhaltenen Zahlen sind größer als die von Regnault, was die Verfasser darauf schieben, daß Regnaults Methylalkohol nicht so getrocknet wäre, wie der ihrige.

3. Nadejdine[2] hat mit dem Apparat von Sajontschewski (s. oben p. 907) die Dampfspannungen des Methylalkohols, über dessen Darstellung und Reinigung in der Notiz nichts angegeben ist, bis zur kritischen Temperatur untersucht.

4. Landolt[3] hat Methylalkohol aus oxalsaurem Methyl durch Zersetzung mit Kalilauge dargestellt und durch Ätzkalk sorgfältig getrocknet. Siedep. 66,0° ($B = 753$ mm). Die Resultate wurden nach der Formel

$$\log P = a + b\,\beta^{\tau}$$

dargestellt, worin

$a = 5{,}8472828$	$\log\beta = 9{,}9974838-10$
$b = -3{,}9687610$	$\tau = t - 15$

ist. Die Resultate stimmen schlecht mit denen von Regnault.

5. Konowalow[4] stellte reinen Methylalkohol durch Überführen des käuflichen in Oxalsäureester, Verseifen mit Kalilauge und Abdestillieren her. Das Destillat wurde durch Ätzkali entwässert und über Kalk zweimal destilliert. Die Beobachtungen geschahen nach der statischen Methode.

6. Dittmar und Fawsitt[5] haben Methylalkohol auf das sorgfältigste nach

---

[1] W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. **178** A. 313. 1887. — [2] A. Nadejdine, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **14.** 157. 536. 1882; **15.** 25. 1883; Beibl. **7.** 678. 1883. — [3] H. Landolt, Lieb. Ann. Supplbd. **6.** 149. 1868. — [4] D. Konowalow, Wied. Ann. **14.** 34. 1881. — [5] Dittmar u. Fawsitt, Trans. Roy. Soc. Edinb. **33.** 509. 1886—87.

Digitized by Google

der WÖHLERschen Methode gereinigt und die Dampfspannungen desselben gemessen, die sie durch die Formel

$$\log P = 1{,}4731 + 0{,}02649\,t - 0{,}00000742\,t^2$$

darstellten.

7. RICHARDSON[1] hat mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Methylalkohol untersucht, der acetonfrei bezogen war, dann 24 Stunden über Kalk stand, destilliert wurde, dann mit Natrium in kleinen Stücken behandelt und nochmals destilliert wurde. Siedep. 65,8° bei 760 mm.

8. C. G. SCHMIDT[2] hat zwei Präparate von Methylalkohol untersucht. Das eine war acetonfrei bezogen, stand mehrere Wochen über gebranntem Kalk und wurde über wasserfreiem Kalk fraktioniert destilliert. Das andere wurde aus oxalsaurem Methyl durch Zersetzung mit Kalilauge dargestellt, ebenfalls durch Ätzkalk entwässert und fraktioniert destilliert. Das letztere gab Resultate, die durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+10} \quad ,$$

$$a = 5{,}12728 \quad , \quad b = -3{,}4362 \quad , \quad \log \alpha = 9{,}9967596 - 10$$

dargestellt wurden. Die Resultate stimmen gut mit REGNAULT, schlecht mit LANDOLT, RAMSAY und YOUNG.

Die Resultate dieser Beobachter sind, wo es möglich ist, von 10 zu 10° im folgenden zusammengestellt. In den großen Reihen sind Differenzen von 10% vorhanden.

Temperatur t	REGNAULT P (mm Hg)	RAMSAY u. YOUNG P (mm Hg)	NADEJDINE P (Atm.)
− 30°	2,67	—	—
− 20	6,27	—	—
− 10	13,47	15,5	—
0	26,82	29,6	—
+ 10	50,13	54,7	—
20	88,67	96,0	—
30	199,99	160,0	—
40	243,51	260,5	—
50	381,68	406,0	—
60	579,93	625,0	—
70	857,10	—	—
80	1238,47	1341	1,9
90	1741,67	1897	2,6
100	2405,15	2621	3,5
110	3259,60	3561	4,7
120	4341,77	4751	6,3
130	5691,39	6242	8,3
140	7337,10	8071	10,6
150	9361,35	10336	13,4
160	—	13027	17,2
170	—	16292	21,2
180	—	20089	26,2
190	—	24615	32,5
200	—	29787	39,6
210	—	35770	47,7
220	—	42573	56,1
230	—	50454	66,2
240	—	59759	Bei 233° = krit. Temp. ϑ $\pi = 69{,}73$ Atm. = krit. Druck

[1] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49. 761. 1886. — [2] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. 8. 630. 1891.

Digitized by Google

Die wenig ausgedehnten Beobachtungen von Nr. 4, 5, 6, 7, 8 ergaben folgendes:

Landolt		Konowalow		Dittmar u. Fawsitt		Richardson		Schmidt	
t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
0°	32,90	15,0°	72,4	0°	29,72	−10,1°	15,05	10°	49,1
10	37,46	29,3	153,4	10	53,77	+ 0,2	28,67	20	86,7
20	98,14	43,0	292,4	20	94,02	+12,2	58,49	30	147,0
30	161,75	53,9	470,3	30	158,9	+20,7	94,03	40	240,0
40	259,20	65,4	756,6	40	259,4	31,7	158,07	50	378,2
50	404,56			50	404,4	36,2	202,83	60	576,8
				60	624,3	46,6	332,37	70	853,5
						54,7	459,22	80	1227,6
						66,45	754,9	90	1720,2

b) Spezifisches Volumen, Dichtigkeit und Dampfdichte der gesättigten Dämpfe. Ramsay und Young[1] haben für Methylalkohol (über dessen Darstellung s. oben Nr. 2) das spezifische Volumen s der gesättigten Dämpfe, die Dichte δ derselben (bezogen auf Wasser) und die Dampfdichte λ (bezogen auf $H = 1$) bestimmt. Sie sind in folgender Tabelle enthalten:

t	Spez. Vol. s ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ Wasser = 1	Dampfd. λ $H = 1$	t	Spez. Vol. s ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ Wasser = 1	Dampfd. λ $H = 1$
0°	17803	0,0000562	16,10	140°	82,25	0,01216	19,33
10	10004	0,0000996	16,15	150	64,00	0,01562	19,33
20	5899	0,0001695	16,23	160	50,16	0,01904	20,64
30	3608	0,0002772	16,30	170	39,59	0,02826	21,45
40	2276	0,0004394	16,41	180	31,40	0,03186	22,40
50	1484	0,0006739	16,52	190	24,94	0,04010	23,57
60	993,8	0,001006	16,66	200	19,70	0,05075	25,13
70	682,7	0,001465	16,85	210	15,33	0,06521	27,46
80	479,8	0,002084	17,06	220	11,58	0,08635	31,09
90	344,0	0,002907	17,31	230	8,42	0,1187	36,80
100	251,0	0,003984	17,61	234	7,24	0,1381	40,30
110	186,0	0,005376	17,97	238	5,95	0,1681	46,25
120	140,0	0,007142	18,36	239	5,33	0,1878	50,80
130	106,6	0,009378	18,81				

62. Äthylalkohol.

a) Dampfspannungen. Für Äthylalkohol liegen ausführliche Messungen vor, von

Regnault	zwischen	− 20°	und	+ 155°	
Ramsay u. Young	„	0	„	243,6°	(krit. Temp.)
Battelli	„	− 15	„	241,4	(krit. Temp.)
Sajontschewski	„	+ 160	„	234,3	(krit. Temp.)

Ferner noch in kleinen Intervallen Messungen von Konowalow, Richardson, C. G. Schmidt, Kahlbaum.

Das Wesentliche über Material und Darstellung der Beobachtungen ist folgendes:

1. Regnault[2] behandelte den Alkohol folgendermaßen. Er nahm den reinsten Alkohol, den er im Handel finden konnte, ließ ihn 48 Stunden über pulverisiertem Kalk stehen und destillierte ihn dann im Wasserbade. Dann ließ er, um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, den Alkohol 24 Stunden lang

[1] W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 178 A. 321. 1887. — [2] V. Regnault, Rél. des exp. 2. 349.

Digitized by Google

ohne Luftzutritt über frisch geschmolzenem und pulverisiertem Ätzkali stehen und destillierte ihn dann noch einmal. Die Dichtigkeit des Alkohols war

bei 0^0 0,8067

bei $10{,}71^0$ 0,7980

Mit diesem Alkohol machte er sieben Reihen von Beobachtungen und stellte diese, die wenig voneinander abwichen, durch eine Kurve dar und berechnete diese nach der Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+20} + c\,\beta^{t+20} \quad ,$$

wo P der Druck in Millimeter Hg ist, t die Temperatur nach dem Luftthermometer ist, a, α, β, b, c Konstanten sind. Das Glied $c\,\beta^{t+20}$ trägt nur bei Temperaturen unterhalb 0^0 etwas zu dem Werte von P bei. Die Konstanten sind:

$a = 5{,}4562028$	$\log\alpha = 9{,}9970857-10$
$b = -4{,}9809960$	$\log\beta = 9{,}9409485-10$
$c = +0{,}0485397$	

2. RAMSAY und YOUNG[1] haben eine Studie über die thermischen Eigenschaften des Alkohols ausgeführt, bei der sie auch die Dampfspannungen bis nahe zur kritischen Temperatur gemessen haben. Über die Darstellung und Reinigung des Alkohols machen sie keine Angaben. Sie stellen ihre Resultate wie REGNAULT durch die Formel dar

$$\log P = a + b\,\alpha^{t} + c\,\beta^{t} \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden angegeben sind, und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 5{,}0720301$	$\log\alpha = 0{,}003377538$
$\log(-b) = 8{,}6406131-10$	$\log\beta = 9{,}99682424-10$
$\log c = 0{,}6050854$	

Die Formel gibt bei $+230^0$ eine Abweichung von $+230$ mm gegen die direkten Beobachtungeu, bei 220^0 eine solche von $+99{,}8$, bei 150 und 160^0 solche von $+42{,}7$ und $+43{,}9$ mm. Die übrigen Abweichungen liegen unterhalb 20 mm. Da REGNAULTs Zahlen bis 150^0 ungefähr mit denen von RAMSAY und YOUNG stimmen, wird ihr Alkohol ebenso rein gewesen sein, wie der von REGNAULT. Die kritischen Bestimmungsstücke wurden durch Interpolation aus den Kurven ermittelt, welche die Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz für Alkohol darstellen. Sie ergaben für die kritische Temperatur $\vartheta = 242{,}6$, für den kritischen Druck $\pi = 47700$ mm, für das kritische Volumen $\varphi = 4{,}6$ ccm (d. h. 1 g Alkoholdampf bei ϑ nimmt den Raum 4,6 ccm ein). Daher ist die kritische Dichte $\delta = 0{,}22$.

3. BATTELLI[2] hat für Alkoholdampf die Isothermen experimentell bestimmt und daraus die Werte der Dampfspannungen entnommen, welche gut mit denen von REGNAULT und RAMSAY und YOUNG übereinstimmen. Die Reinigung des Alkohols geschah dadurch, daß zunächst bereits destillierter Alkohol drei Tage lang über pulverisiertem kaustischem Kalk stehen blieb, dann von neuem destilliert und endlich, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, nochmals über Ätzkali destilliert wurde. Die Dampfspannungen ließen sich durch die REGNAULT-BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\,\beta^{t} + c\,\gamma^{t}$$

[1] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. **176.** 123. 1886. — [2] A. BATTELLI, Mem. della Acc. di Torino (2) **44.** I. 1893. Siehe die Bemerkungen von W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **37.** 215. 1894.

Digitized by Google

ausdrücken, in welcher, wenn P in Millimeter Hg angegeben sind, die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 5{,}0751023$	$\log\beta = 0{,}00336681$
$b = 0{,}0435271$	$\log\gamma = 9{,}99683015-10$
$c = -4{,}0217800$	

4. SAJONTSCHEWSKI[1] beobachtete die Dampfspannungen des Alkohols bis zur kritischen Temperatur nach der p. 907 angegebenen Methode.

5. KONOWALOW[2] stellte reinen, wasserfreien Alkohol durch Destillieren des käuflichen absoluten über Kalk her und beobachtete nach der statischen Methode.

6. RICHARDSON[3] untersuchte reinen Äthylalkohol, der von RAMSAY hergestellt war und der von den letzten Spuren Wasser durch Behandlung mit metallischem Natrium und neue Destillation befreit war. Siedep. $78{,}2^0$ bei 760 mm. Der benutzte Apparat war der von RAMSAY und YOUNG.

7. G. C. SCHMIDT[4] hat reinen Äthylalkohol über Kalk stehen lassen und dann über Kalk fraktioniert destilliert. In der Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-10}$$

waren

$a = 5{,}217282$, $b = -3{,}8486$, $\log\alpha = 9{,}996828-10$.

Die Resultate stimmen gut mit REGNAULT.

t (C⁰)	REGNAULT P (mm)	RAMSAY u. YOUNG P (mm)	BATTELLI P (mm)	SAJONTSCHEWSKI P (Atm.)
– 20⁰	3,34	—	—	—
– 15	—	—	4,234	—
– 10	6,47	—	6,153	—
0	12,70	12,24	12,498	—
+ 10	24,23	23,73	24,180	—
20	44,46	49,39	44,712	—
30	78,12	78,11	79,280	—
40	133,69	133,42	135,250	—
50	219,90	219,82	222,584	—
60	350,21	350,21	353,798	—
70	541,15	540,81	546,721	—
80	812,91	811,81	817,115	—
90	1189,30	1186,5	1196,409	—
100	1697,55	1692,3	1703,395	—
110	2367,64	2359,8	2373,484	—
120	3231,73	3223,0	3234,670	—
130	4323,00	4318,7	4330,719	—
140	5674,59	5686,6	5710,809	—
150	7318,46	7368,7	7392,517	—
155	8259,19	—	—	—
160	—	9409,9	9423,804	13,08
170	—	11858	11904,63	16,88
180	—	14764	14777,09	21,37
190	—	18185	18183,05	26,16
200	—	22182	22183,05	31,65
210	—	26825	26812,25	—
220	—	32196	82173,56	—
230	—	38389	38378,37	—
240	—	45519	45482,81	—
		$\vartheta = 242{,}6 =$ krit. Temp. $\pi =$ krit. Druck $= 47700$ mm	$\vartheta = 241{,}4 =$ krit. Temp. $\pi =$ krit. Druck $= 47348$ mm	

[1] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [2] D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14.** 34. 1881. — [3] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **46.** 761. 1886. — [4] G. C. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 633. 1891.

Digitized by Google

8. Die Messungen von KAHLBAUM und v. WIRKNER[1] nach der dynamischen Methode erstrecken sich nur auf ein kleines Intervall.

Die Resultate dieser Beobachter sind, soweit möglich, von 10 zu 10° in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Resultate der Beobachtungen in dem kleinen Intervall von Nr. 5, 6, 7, 8 sind folgende:

KONOWALOW		RICHARDSON		SCHMIDT		KAHLBAUM	
t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
18,7°	41,3	− 3,3°	10,23	10°	23,4	7,9°	20
35,5	106,3	+ 7,3	22,39	20	43,7	18,7	40
49,5	215,2	19,8	45,22	30	78,0	29,6	75
65,4	443,8	30,7	83,86	40	133,8	34,4	100
78,55	766,5	42,2	155,59	50	220,9	52,4	250
		50,05	226,99	60	382,1	68,0	500
		59,80	349,02	70	543,0	74,4	650
		68,80	513,76	—	—	78,0	760
		73,8	642,98				

b) Spezifisches Volumen s, Dichte δ und Dampfdichte λ (bezogen auf $H = 1$) bezw. l (bezogen auf Luft = 1) der gesättigten Dämpfe des Äthylalkohols. RAMSAY und YOUNG einerseits und BATTELLI andererseits, die nach der Isothermenmethode gearbeitet haben, haben zugleich die spezifischen Volumina der Dämpfe aus den Beobachtungen entnommen.

RAMSAY und YOUNG (oben Nr. 2) geben in folgender Tabelle die spezifischen Volumina s in Kubikzentimeter pro 1 g Substanz, ferner die Dichtigkeit δ der Dämpfe (bezogen auf Wasser), endlich die Dampfdichte λ, bezogen auf $H = 1$.

t (C°)	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ	Dampfdichte λ ($H = 1$)
110°	{173 154	{0,00577 0,00650	{29,5 32,8
120	{125 118	{0.00800 0,00856	{29,5 32,1
130	{95,2 92,6	{0,0105 0,0108	{29,5 31,4
140	{74,1 73,5	{0,0135 0,0136	{29,5 30,7
150	58,8	0,0170	{29,45 30,05
160	48,1	0,0208	{29,45 29,6
170	39,5	0,0253	29,4
180	32,3	0,0310	29,7
190	24,8	0,0383	30,85
200	20,2	0,0495	33,1
210	15,4	0,0651	36,4
220	11,7	0,0854	40,75
230	8,81	0.1135	46,1
234	7,72	0,1296	50,15
238	6,53	0,1532	55,65
242	5,02	0,1990	67,3
242,6 = krit. Temp.	4,62 = krit. Vol.	0,2164	74,25

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chemie **26**. 601. 1898.

Digitized by Google

Die doppelten Zahlen mit Klammern geben die Unsicherheitsgrenzen der betreffenden Bestimmungen an, die bei niederen Temperaturen groß ist.

BATTELLI (oben Nr. 3) gibt die spezifischen Volumina und die daraus berechneten Dampfdichten l (für Luft = 1).

t (C⁰)	Spezifisches Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l für Luft = 1	t (C⁰)	Spezifisches Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte für Luft = 1
— 16,24⁰	86278,5	1,60201	79,10⁰	582,82	1,64830
— 12,06	65874,2	1,60335	99,88	283,155	1,67437
— 8,54	51886,0	1,60465	134,86	100,900	1,75716
— 1,55	30852,6	1,60665	150,05	67,400	1,82416
5,40	21152,4	1,60499	178,41	34,351	1,91396
8,75	16806,3	1,61041	198,22	22,564	2,17976
16,22	10975,5	1,61190	215,64	14,910	2,42736
20,41	8589,8	1,61514	231,46	10,148	2,45610
24,33	6990,9	1,61792	239,52	7,791	3,20372
58,46	1316,4	1,63161	241,4 = krit. Temp.	4,38 = krit. Vol.	—

G. BAUER[1] fand nach seiner oben (p. 936) angegebenen Methode $\delta = 0{,}001490$ für $P = 717$ mm (entsprechend der Temperatur von etwa 77⁰).

63. Propylalkohol.

a) Dampfspannungen. Für Propylalkohol liegt nur eine ausführliche Messungsreihe von RAMSAY und YOUNG vor, welche von 0⁰ bis 263,64 (krit. Temp.) geht. Außerdem haben im kleineren Intervall Beobachtungen angestellt: PIERRE und PUCHOT, NACCARI und PAGLIANI, KONOWALOW, RICHARDSON, C. G. SCHMIDT.

Das Wesentliche über das Material und die Darstellung der Beobachtungen ist folgendes.

1. RAMSAY und YOUNG[2] haben die Isothermen von Propylalkohol bestimmt und daraus die Drucke P des gesättigten Dampfes und die spezifischen Volumina s entnommen. Ihr Propylalkohol wurde folgendermaßen behandelt: Ein als rein bezogener Propylalkohol wurde mit Baryumoxyd und dann mit kleinen Stücken Natrium getrocknet. Er wurde dann mehrfach fraktioniert destilliert, bis eine konstant siedende Flüssigkeit resultierte. Der Siedepunkt verschiedener Quantitäten war 97,54, 97,4, 97,4⁰ bei 760 mm.

Die Dampfdrucke wurden nach der BIOT-REGNAULTschen Formel

$$\log P = a + b\beta^{t+20} + c\gamma^{t-20}$$

dargestellt, in welcher P in Millimeter Hg ausgedrückt ist. Die Konstanten haben folgende Werte:

$$a = 4{,}479370 \qquad \log\beta = 0{,}001641423$$
$$\log b = 9{,}3915059-10 \qquad \log\gamma = 9{,}99657025-10$$
$$\log(-c) = 0{,}5509601$$

2. PIERRE und PUCHOT[3] haben sich mit der Reinigung des Propylalkohols ganz besonders befaßt. Ihre Methode der Reinigung ist l. c. nachzusehen. Der benutzte Propylalkohol hatte seinen Siedepunkt bei 98⁰ ($B_0 = 760$ mm.)

3. NACCARI und PAGLIANI[4] haben den primären Propylalkohol, über dessen

[1] G. BAUER, WIED. Ann. 55. 184. 1895. — [2] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. 180. 137. 1889. — [3] J. J. PIERRE und PUCHOT, Ann. Chim. Phys. (4) 22. 277. 1871. — [4] A. NACCARI u. S. PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) 9. 28. 1881; Beibl. 6. 87.

Digitized by Google

Darstellung und Reinigung l. c. keine Angabe vorliegt, auf seine Dampfspannungen untersucht und dieselbe durch die Formel dargestellt

$$\log P = a + b\alpha^t \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden angegeben ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 5{,}160074 \qquad \log\alpha = 9{,}9968615-10$$
$$\log(-b) = 0{,}6606584$$

4. KONOWALOW[1] trocknete käuflichen Propylalkohol (von KAHLBAUM) mit frisch gebranntem Kalk und destillierte ihn fraktioniert. Die benutzte Portion hatte den Siedep. 97° (B_0 = 749,2). Ob der Propylalkohol absolut rein war, vermag KONOWALOW nicht zu garantieren.

5. RICHARDSON[2] untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG normalen Propylalkohol, der als rein bezogen war, mit metallischem Natrium behandelt und fraktioniert destilliert wurde. Siedep. 97,2° bei 746,4 mm.

6. G. C. SCHMIDT[3] hat käuflich reinen Propylalkohol entwässert und in der Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-21}$$

die Konstanten bestimmt zu

$$a = 5{,}008373 \quad , \qquad b = -3{,}5934 \quad , \qquad \log\alpha = 9{,}9967-10 \quad .$$

Der Verlauf der Dampfspannungen von 10 zu 10° ist folgender:

RAMSAY und YOUNG					
t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
0°	3,49	100°	835,85	200°	12809
10	7,79	110	1198,2	210	15549
20	14,78	120	1677,0	220	18667
30	28,13	130	2295,9	230	22230
40	51,12	140	3080,3	240	26263
50	89,00	150	9057,1	250	30807
60	148,97	160	5253,4	260	35908
70	240,44	170	6697,8	263,64 =	38130 =
80	375,31	180	8418,8	krit. Temp.	krit. Druck
90	568,11	190	10445		

PIERRE und PUCHOT		NACCARI und PAGLIANI		KONOWALOW		RICHARDSON		SCHMIDT	
t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
0°	10	59,73°	113,7	11,5°	8,1	1,7°	4,59	10°	7,7
10	15	67,95	227,2	21,8	17,2	10,8	7,84	20	15,5
20	24	71,36	266,1	30,6	29,9	20,7	15,46	30	29,5
30	41	81,22	412,0	39,1	48,3	30,6	29,04	40	53,5
40	66	90,54	603,0	49,2	85,3	43,7	61,67	50	92,9
50	104	100,87	897,0	59,4	143,25	48,7	83,53	60	155,1
60	160			70,4	245,8	59,7	143,0	70	249,3
70	244			80,5	384,1	68,7	220,74	80	387,1
80	361			89,6	561,7	79,2	358,75	90	582,1
90	525			98,6	794,9	90,2	566,20	100	849,4
98	760					97,2	745,45		

b) Spezifisches Volumen s und Dampfdichte λ (bezogen auf H = 1) der gesättigten Dämpfe des Propylalkohols. RAMSAY und YOUNG

[1] D. KONOWALOW, WIED. Ann. 14. 41. 1881. — [2] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49. 761. 1886. — [3] G. C. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. 8. 635. 1891.

Digitized by Google

(oben Nr. 1) haben die spezifischen Volumina von Propylalkohol bis zur kritischen Temperatur nach der Isothermenmethode bestimmt. Ihre Resultate sind im folgenden angegeben. Es bedeutet s das Volumen in Kubikzentimeter von 1 g gesättigtem Dampf und λ die Dampfdichte, bezogen auf $H = 1$ ($H_2 = 2$).

t	Spez. Vol. s in ccm pro g	Dampfdichte λ bez. auf $H_2 = 2$	t	Spez. Vol. s in ccm pro g	Dampfdichte λ bez. auf $H_2 = 2$
80°	958,0	30,50	190°	35,40	38,9
90	643,0	30,90	220	28,30	40,5
100	443,0	31,30	230	22,65	42,7
110	312,0	31,80	200	18,00	45,6
120	225,0	32,40	210	14,21	49,5
130	165,0	33,00	240	11,06	54,9
140	124,0	33,70	250	8,56	62,1
150	93,9	34,50	260	6,20	74,4
160	72,2	35,45	263,64 =	—	—
170	56,4	36,45	krit. Temp.		
180	44,50	37,6			

64. Normaler Butylalkohol.

a) Dampfspannungen. KAHLBAUM und ARNDT[1] haben für normalen Butylalkohol die Dampfspannungen bis zu 1 Atm. gemessen. Über die Darstellung und Reinheit der Substanz ist l. c. nichts angegeben.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
21,7°	5	64,3°	75	100,8°	400
31,0	10	69,8	100	111,3	600
45,0	25	78,1	150	117,6	760
56,9	50	84,3	200		

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

65. Isobutylalkohol.

a) Dampfspannungen. Ausführliche Messungen über die Dampfspannungen des Isobutylalkohols bis zur kritischen Temperatur liegen nicht vor. In kleinen Intervallen haben Untersuchungen angestellt: PIERRE und PUCHOT, NACCARI und PAGLIANI, KONOWALOW, RICHARDSON, SCHMIDT.

1. PIERRE und PUCHOT[2] haben den Isobutylalkohol, wie sie annehmen, ganz rein dargestellt (siehe darüber die Originalabhandlung). Der Siedepunkt war 105° ($B_0 = 760$ mm).

2. NACCARI und PAGLIANI[3] haben für Isobutylalkohol, über dessen Darstellung und Reinigung l. c. nichts angegeben ist, die Dampfspannungen durch die Formel dargestellt

$$\log P = a + b\alpha^t \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden angegeben ist und die Konstanten die Werte haben

$$a = 5{,}037817 \quad , \quad \log(-b) = 0{,}6771178 \quad , \quad \log\alpha = 9{,}9967946-10 \quad .$$

3. KONOWALOW[4] trocknete käuflichen reinen Isobutylalkohol über Kalk und destillierte wiederholt fraktioniert.

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 628. 1898. — [2] J. J. PIERRE und PUCHOT, Ann. Chim. Phys. (4) **22.** 307. 1871. — [3] A. NACCARI u. S. PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) **9.** 27. 1881; Beibl. **6.** 87. — [4] D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14.** 34. 1881.

Digitized by Google

4. Richardson[1] untersuchte mit dem Apparat von Ramsay und Young Isobutylalkohol, der rein bezogen, mit metallischem Natrium behandelt und fraktioniert destilliert wurde. Siedep. 107,7° bei 755 mm.

5. G. C. Schmidt[2] hat käuflichen Isobutylalkohol über Kalk getrocknet und fraktioniert. Die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-40}$$

lieferte die Konstanten

$$a = 5{,}18715 \quad , \quad b = -3{,}682 \quad , \quad \log \alpha = 9{,}996877-10 \quad .$$

Die von diesen Beobachtern erhaltenen Resultate sind folgende:

Pierre und Puchot		Naccari und Pagliani		Konowalow	
t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
0°	8	70,72°	164,1	14,75°	8,8
10	11	79,28	245,1	30,85	17,7
20	16	90,54	398,4	50,45	55,5
30	24	100,6	596,5	60,4	94,1
40	38	110,5	860,3	70,7	160,05
50	64	118,1	940,1	80,0	246,0
60	104			91,0	395,2
70	166			99,9	570,3
80	254			107	741,8
90	377				
100	556				
108	760				

Richardson				Schmidt			
t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
25,3°	11,212	68,8°	134,110	10°	4,5	60°	96,3
35,4	21,426	78,7	229,45	20	9,0	70	158,1
42,0	33,123	87,8	347,467	30	17,4	80	250,9
50,8	55,666	96,8	517,363	40	32,0	90	386,7
58,8	85,86	107,7	755,114	50	56,6	100	578,4

b) Spezifisches Volumen und Dampfdichte der gesättigten Dämpfe. Vakat.

66. Isoamylalkohol.

a) Dampfspannungen. Messungen über die Dampfspannungen des Isoamylalkohols liegen nur in kleinem Intervall vor von Grassi, Richardson und G. C. Schmidt.

1. Grassi[3] hat die Dampfspannung des Amylalkohols bestimmt (zwischen welchen Temperaturen und mit welcher Reinheit der Substanz ist in dem allein zugänglichen Referat in den Beiblättern nicht angegeben) und fand in der Regnaultschen Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t}$$

folgende Werte

$$a = 5{,}11065 \quad , \quad \log(-b) = 0{,}726816 \quad , \quad \log \alpha = 9{,}9971135-10 \quad .$$

Der Siedepunkt war bei 131,14°.

[1] O. W. Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**. 762. 1886. — [2] G. C. Schmidt, Ztschr. phys. Chem. **8**. 638. 1891. — [3] G. Grassi, Rend. Acc. di Napoli **26**. 1887.

Digitized by Google

2. RICHARDSON[1] untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Isoamylalkohol, der von RAMSAY hergestellt war, fraktioniert destilliert und mit metallischem Natrium behandelt wurde. Siedepunkt 130,1 bei 760 mm.

3. G. C. SCHMIDT[2] hat käuflichen Isoamylalkohol entwässert und fraktioniert destilliert. Die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t - 62,1}$$

gab die Konstanten

$$a = 4,83392 \quad , \quad b = -3,5835 \quad , \quad \log\alpha = 9,9967297-10 \quad .$$

Der Verlauf der Dampfspannungen war bei RICHARDSON und SCHMIDT folgender:

RICHARDSON				SCHMIDT			
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
35,8°	6,896	99,30°	220,60	10°	0,98	90°	152,2
46,5	14,0	108,8	334,42	20	2,2	100	286,7
58,3	29,34	114,3	417,7	30	4,7	110	357,3
67,8	48,12	123,6	591,75	40	9,3	120	522,9
78,05	85,66	128,55	681,46	50	17,8	130	744,1
89,55	145,5			60	32,4	140	1083,2
				70	56,4	150	1400,2
				80	94,4	160	1856,1

b) Spezifisches Volumen und Dampfdichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

D. Äther, Aldehyde, Ketone.

67. Methyläther.

a) Dampfspannung. REGNAULT[3] stellte den Methyläther her, indem er ein Gemisch von einem Teil Methylalkohol und vier Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhitzte. Das Gas ging erst durch eine schwache Kalilösung, dann durch eine Röhre mit Bimssteinstücken, die mit konzentrierter Kalilösung benetzt waren, endlich durch eine Röhre mit festem Ätzkali. Trotzdem war der Methyläther nach REGNAULTS eigenen Beobachtungen nicht ganz rein.

Die Beobachtungen lassen sich durch die Formel darstellen:

$$\log P = a + b\,\alpha^{t - 20} \quad ,$$

wo P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden am Quecksilberthermometer gemessen ist. Die Konstanten haben folgende Werte:

$$a = 5,2032532 \quad , \quad b = -2,2577857 \quad , \quad \log\alpha = 9,9965861-10 \quad .$$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t (Quecksilberthermometer)	P (mm Hg)	t (Quecksilberthermometer)	P (mm Hg)
− 30°	576,54	+ 10°	2628,97
− 20	888,00	20	3586,01
− 10	1306,63	30	4777,99
+ 0	1879,02		

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe.
Vakat.

[1] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **49**. 764. 1886. — [2] G. C. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 641. 1891. — [3] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2**. 591.

Digitized by Google

68. Äthyläther.

a) Dampfspannungen. Über die Dampfspannungen des Äthyläthers liegen vier ausführliche Messungsreihen vor, nämlich von

REGNAULT zwischen den Temperaturen -20 und $+120^0$.

RAMSAY und YOUNG zwischen den Temperaturen -20 und $+193^0$.

BATTELLI zwischen den Temperaturen -30 und $+197^0$ (krit. Temp.)

SAJONTSCHEWSKI zwischen den Temperaturen 100 und $+190^0$ (krit. Temp.).

Ferner liegen noch in kleinem Intervall Messungen von WÜLLNER und GROTRIAN und von MACK vor.

Über das Material und die Darstellung der Beobachtungen gilt folgendes.

1. REGNAULT[1] behandelte den Äther folgendermaßen. Möglichst reiner, aus sehr reinem Alkohol hergestellter Äther wurde mehrfach mit einer konzentrierten Lösung von Ätzkali in Wasser geschüttelt, dann im Wasserbade destilliert. Nachdem er dann 24 Stunden lang über pulverisiertem Chlorcalcium gestanden hatte, wurde er von neuem destilliert und so mehrere Male getrocknet und destilliert. Trotz dieser Behandlung zeigte der Äther eine von selbst stattfindende Veränderung, welche sich auch in den Dampfspannungen aussprach. Mit diesem Äther machte REGNAULT fünf Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+20} + c\,\beta^{t+20} \quad ,$$

darstellte, wo P der Druck in Millimeter Hg, t die Temperatur an dem Luftthermometer ist. Die Konstanten haben folgende Werte:

$a = \quad 5{,}0286298$	$\log\alpha = 0{,}0145775$
$b = +\,0{,}0002284$	$\log\beta = 9{,}9968777-10$
$c = -\,3{,}1906390$	

2. RAMSAY und YOUNG[2] haben die Dampfspannungen des Äthers nach der Isothermenmethode bestimmt. Sie stellten reinen Äther auf folgende Weise her. Absoluter Alkohol wurde durch Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise in Äther verwandelt. Das Destillat wurde zuerst mit Ätznatron geschüttelt, um die schweflige Säure zu entfernen, und dann noch einmal destilliert. Dann blieb es über Chlorcalcium stehen, um einen großen Teil des Alkohols zu entfernen, und wurde noch. einmal destilliert. Dann wurde es mit Wasser oft geschüttelt, um die letzten Spuren Alkohol zu entfernen, mit Chlorcalcium getrocknet und wieder destilliert. Das Destillat wurde mit metallischem Natrium zusammengebracht, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Dann wurde es vom Natrium weg destilliert und mit frischem Natrium einige Monate stehen gelassen. Nach nochmaliger Destillation siedete es konstant bei $34{,}72^0$ und 763,1 mm.

Mit diesem Äther erhielten sie Resultate, die sie durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t} + c\,\beta^{t}$$

darstellten. Darin ist P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt und die Konstanten haben folgende Werte:

---

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 375. — [2] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. 1887. p. 57.

Digitized by Google

$a = 5{,}9834771$	$\log\alpha = 9{,}99827459-10$
$\log(-b) = 0{,}5240258$	$\log\beta = 9{,}99130336-10$
$\log(-c) = 9{,}5733238-10$	

Die Werte von RAMSAY und YOUNG weichen erheblich von denen REGNAULTS ab. Die Verfasser führen aus, daß REGNAULTS Äther nicht frei von Alkohol gewesen sei.

3. BATTELLI[1] bestimmte das Verhalten des Äthers gegen das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz, indem er den Verlauf der Isothermen direkt bestimmte. Aus ihnen lassen sich die Werte von P direkt entnehmen, da es diejenigen sind, in welchen der Dampf gerade sich kondensiert. Der Äther wurde so gereinigt, daß ein Liter von ihm zunächst mit Chlorcalcium getrocknet und sorgfältig destilliert wurde und dann einen Monat hindurch über Natrium stehen blieb. Dann wurde er nochmals über frisch geschnittenem Natrium destilliert und zeigte den Siedepunkt 34,75° bei 741 mm Druck. Er blieb so im zugeschmolzenen Gefäß aufgehoben.

Die beobachteten Werte ließen sich nach der BIOT-REGNAULTschen Formel darstellen

$$\log P = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$$

und ergaben folgende Werte der Konstanten:

$a = 5{,}981578$	$\log\alpha = 9{,}9982801-10$
$b = -3{,}337745$	$\log\beta = 9{,}9910451-10$
$c = -0{,}382502$	

Die Zahlen von BATTELLI liegen bei tiefen Temperaturen zwischen denen von REGNAULT und RAMSAY und YOUNG. Bei hohen Temperaturen stimmen sie besser mit denen von RAMSAY und YOUNG überein.

4. SAJONTSCHEWSKI[2] hat die Dampfspannungen von Äther bis zur kritischen Temperatur bestimmt nach der p. 907 angegebenen Methode. Über die Darstellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben. Seine Resultate und die von REGNAULT, die bis zu 90° gehen, hat er durch die Formel

$$P = a\,b^{\frac{t}{t+m}}$$

dargestellt, wo

$a = 0{,}01774$	$m = 261{,}9$
$b = 157181{,}5$	

ist.

5. WÜLLNER und GROTRIAN[3] haben nur käuflichen Äther benutzt. Die von ihnen gefundenen Spannungen waren größer als die von REGNAULT. Wegen der Unreinheit der Substanz sind sie im folgenden nicht angeführt. Sie sind nur zwischen 24° und 68,45° gemessen.

6. MACK[4] hat für hohe Drucke die Isothermen des flüssigen Äthers bestimmt und dabei auch Messungen des Sättigungsdruckes gemacht.

---

[1] A. BATTELLI, Mem. Acc. di Torino (2) **60.** 1891; Ann. Chim. Phys. (6) **25.** 38. 1892; Phys. Revue **1.** 264. 1892. — [2] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [3] A. WÜLLNER u. O. GROTRIAN, WIED. Ann. **11.** 568. 1868. — [4] E. MACK, C. R. **132.** 952. 1035. 1080. 1901.

Digitized by Google

Der Verlauf der Dampfspannungen bei den angeführten Beobachtungen ist folgender:

t (Luftthermom.)	Regnault P (mm Hg)	Ramsay u. Young P (mm Hg)	Battelli P (mm Hg)
− 30°	—	—	32,58
− 20	68,90	—	61,80
− 10	114,72	112,3	109,39
0	184,39	184,9	186,87
+ 10	286,83	290,8	289,90
20	432,78	439,8	441,36
30	634,80	—	648,21
40	907,04	921,0	922,96
50	1264,83	1276	1279,47
60	1725,01	1734	1732,90
70	2304,90	2304	2299,52
80	3022,79	2974	2997,07
90	3898,26	3831	3843,96
100	4953,30	4855	4860,40
110	6114,63	6082	6066,70
120	7719,20	7513	7984,70
130	—	9155	9135,82
140	—	11051	11043,1
150	—	12262	13227,7
160	—	15778	15713,7
170	—	18671	18521,6
180	—	21755	21673,0
190	—	25513	25190,9
192	—	—	25712,0
193	—	26800 = krit. Druck	—
197	—		27184,0 = krit. Druck

Sajontschewski				Mack	
t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)	t (Wasserstoff-thermometer)	P (Atm.)
50°	1,65	130°	12,77	122,4°	10,06
60	2,24	140	15,58	136,65	13,32
70	3,01	150	18,82	148,9	16,84
80	3,97	160	22,55	161,9	21,18
90	5,14	170	26,79	172,7	25,32
100	6,58	180	31,56	182,4	29,68
110	8,30	190 = krit. Temp.	36,92 = krit. Druck	187,5	32,43
120	10,38			192,15	34,61

b) Spezifisches Volumen s, Dichtigkeit δ und Dampfdichte λ gesättigter Ätherdämpfe. Über diese Größen liegen ausführliche Messungen vor von Ramsay und Young einerseits und von Battelli andererseits. Im kleineren Intervall sind auch einige Angaben für einen nicht wasserfreien Äther von Wüllner und Grotrian und von Bauer vorhanden.

Ramsay und Young haben für ihren Äther (über dessen Darstellung und Reinigung s. oben Nr. 2) folgende Werte für das spezifische Volumen s (in Kubikzentimeter pro 1 g), die Dichte δ (bezogen auf Wasser) und die Dampfdichte λ (bezogen auf $H = 1$) gefunden.

Digitized by Google

t	Spez. Vol. s in ccm	Dichtigkeit δ (Wasser = 1)	Dampfdichte λ H = 1	t	Spez. Vol. s in ccm	Dichtigkeit δ (Wasser = 1)	Dampfdichte λ H = 1
0°	1209,1	0,000827	37,95	110°	42,57	0,02349	46,05
10	791,1	0,001264	38,10	120	34,09	0,02934	47,8
20	534,1	0,001870	38,5	130	27,49	0,03638	49,75
30	373,1	0,002679	38,9	140	22,28	0,04488	52,0
40	264,0	0,003731	39,4	150	18,01	0,05551	54,95
50	126,9	0,005079	39,95	160	14,47	0,06911	58,9
60	147,7	0,006771	40,5	170	11,45	0,08731	64,55
70	112,1	0,008920	41,75	180	8,815	0,1135	73,25
80	86,10	0,01155	42,35	190	6,172	0,1620	91,45
90	67,70	0,01477	43,4	193	4,970	0,2012	108,7
100	51,55	0,01867	44,55				

Batelli (s. oben Nr. 3) hat aus den von ihm experimentell gefundenen Isothermen das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes für Äther s (in Kubikzentimeter pro 1 g) abgeleitet. Es schien, als ob das Volumen der Dämpfe im ersten Moment der Sättigung etwas größer ist, als wenn der Dampf vollständig kondensiert ist; doch ist der Unterschied unbedeutend. Im folgenden sind die spezifischen Volumina s gesättigten Ätherdampfes in Kubikzentimeter, ferner die Dampfdichte l (bezogen auf Luft) angegeben.

t	Spez. Vol. s in ccm	Dampfdichte l (bez. auf Luft)	t	Spez. Vol. s in ccm	Dampfdichte l (bez. auf Luft)
− 28,41°	5564,361	2,5929	78,94°	88,714	2,8720
− 21,22	3711,432	2,5991	99,38	55,012	3,0198
− 12,66	2292,415	2,6059	130,20	28,732	3,2910
− 5,34	1581,361	2,6095	158,20	15,817	3,8417
+ 2,92	1076,538	2,6189	176,40	12,266	3,4303
10,68	784,548	2,6226	183,25	8,745	3,9955
26,53	426,483	2,6591	192,25	5,874	6,7517
57,22	160,348	2,7522			
			197,0 = krit. Temp.	4,82 = krit. Vol.	

Wüllner und Grotrian[1] (s. oben Nr. 5) haben nach der oben p. 933 angegebenen Methode die spezifischen Volumina von gesättigtem (unreinem) Ätherdampf (in Kubikzentimeter pro 1 g) bestimmt.

t	Spez. Vol. s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l (Luft = 1)
32,53°	358,1	2,574
42,42	253,1	2,622
53,25	185,3	2,631
68,45	121,0	2,715

Bauer[2] fand bei $P = 713$ mm die Dichte $\delta = 0{,}002865$ (Wasser = 1).

69. Oxalsäuremethyläther.

Regnault[3] reinigte seinen Oxalsäuremethyläther durch Destillation und Kristallisation. Trotzdem erhielt er sehr unregelmäßige Resultate bei hohen

[1] A. Wüllner und O. Grotrian, Wied. Ann. **11**. 544. 1880. — [2] G. Bauer, ibid. **55**. 184. 1895. — [3] V. Regnault, Rél. des exp. **2**. 483.

Digitized by Google

Drucken, welche die Anwendung einer Interpolationsformel unsicher erscheinen lassen. Die erhaltenen Werte sind folgende:

t (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)
109,41°	117,26	164,30°	761,35
125,98	222,67	188,92	1589,81
136,45	320,11	217,16	2858,68
145,14	423,37	228,95	3875,95
155,70	591,36	237,16	4849,12

70. Äthylenglykol.

In kleinem Temperaturintervall hat FORCRAND[1] die Dampfspannungen gemessen.

t (C°)	*P* (mm)
122,5°	44
136,7	83
140,8	101
173,2	357,3
186,5	544,3

71. Aceton.

a) Dampfspannung. 1. REGNAULT[2] stellte Aceton durch Destillation von essigsaurem Kalk, gemischt mit etwas Ätzkalk her. Die erhaltene Flüssigkeit wurde noch mehrfach über Ätzkalk und feingepulvertem Chlorcalcium destilliert. Die zwei angestellten Versuchsreihen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-22} + c\,\beta^{t-22}$$

dargestellt, in welcher P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden am Luftthermometer gemessen, ausgedrückt ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 5{,}6092711 \qquad \log\alpha = 9{,}9369193-10$$
$$b = -3{,}1660222 \qquad \log\beta = 9{,}6827856-10$$
$$c = -0{,}1479018$$

2. Einige Messungen sind auch von WÜLLNER und GROTRIAN[3] an einem Präparat angestellt, welches aus Acetonnatriumsulfid hergestellt, aber nicht ganz wasserfrei war. Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

REGNAULT				WÜLLNER	
t (Luftthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Luftthermometer)	*P* (mm Hg)	*t*	*P* (mm Hg)
20°	179,63	90°	2141,66	60,133°	867,19
30	281,00	100	2797,27	88,05	2039,23
40	420,15	110	3593,96		
50	602,86	120	4546,86		
60	860,48	130	5669,72		
70	1190,38	140	6774,43		
80	1611,05				

[1] DE FORCRAND, C. R. **132.** 688. 1901. — [2] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 470. — [3] A. WÜLLNER u. O. GROTRIAN, WIED. Ann. **11.** 545. 1880.

Digitized by Google

b) Spezifisches Volumen s und Dampfdichte l (bezogen auf Luft) der gesättigten Dämpfe. Diese sind nur von WÜLLNER und GROTRIAN (s. oben Nr. 2) für zwei Temperaturen gemessen worden.

t	Spez. Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l (bez. auf Luft)
60,133°	401,0	2,076
88,05	171,9	2,172

E. Ester.

a) Dampfspannungen.

1. SCHUMANN[1] hat eine ganze Anzahl Ester auf ihre Dampfspannungen untersucht. Die Ester wurden zunächst rein bezogen, auf ihre Neutralität geprüft, und zu denjenigen, welche eine saure Reaktion ergaben, eine höchst konzentrierte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt. Nachdem die saure Reaktion verschwunden war, wurden alle Ester mit kohlensaurem Kali 2—3 Tage und nach neuem Filtrieren mit entwässertem Kupfervitrol 8—14 Tage lang geschüttelt und immer wieder filtriert, bis das Vitriol vollkommen farblos blieb. Dann wurden sie 5—6 mal fraktioniert destilliert. Die Meßmethode war die statische.

2. Ferner haben NACCARI und PAGLIANI[2] für einige Ester Messungen der Dampfspannungen vorgenommen. Doch ist über die Art der Reindarstellung ihrer Ester l. c. nichts angegeben.

3. Eine ausführliche und sehr sorgfältige Untersuchung von zehn niederen Estern hat S. YOUNG zugleich mit THOMAS[3] vorgenommen. Die größte Mühe wurde auf die Reindarstellung verwendet und die Substanzen wurden erst dann als vollkommen rein angesehen, wenn nach allen Reinigungsmethoden zwei Proben, von denen die eine von KAHLBAUM bezogen war, während die zweite aus dem Alkohol und der Säure oder dem Anhydrid selbst dargestellt war, in allen Eigenschaften übereinstimmten. Der Siedepunkt war überall auf weniger als $^1/_{20}{}^0$ konstant. Die Unreinheiten können bestehen: 1. in Vorhandensein von Alkohol oder Säure, aus denen der Ester besteht, 2. in homologen Estern, 3. in Wasser. Die Säure wurde durch Behandlung mit konzentrierter Lösung von kohlensaurem Kali entfernt, nach welcher Operation die Substanz oft ausgewaschen wurde, um das Kalisalz der Säure zu entfernen. Auch die niederen Alkohole wurden zum Teil so entfernt. Das Wasser wurde zuerst durch kohlensaures Kali und dann durch Phosphorpentoxyd beseitigt, welches letztere auch Alkoholreste wegnimmt und das ausgezeichnetste Mittel für diese Zwecke ist. Die homologen Ester wurden durch fraktionierte Destillation, die oft wiederholt wurde, entfernt, wobei jede Feuchtigkeit aus der Atmosphäre abgehalten wurde.

b) Spezifisches Volumen s und Dichtigkeit δ. Für einige Ester hat S. YOUNG[4] die Dichtigkeit des Dampfes δ (bezogen auf Wasser) nach der oben (p. 934) angegebenen Methode bestimmt. Es sind im folgenden auch zum Vergleich die Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit selbst unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur angegeben, die bekanntlich in der CLAPEYRONschen Formel eine Rolle spielen.

72. Methylformiat.

a) Dampfspannungsmessungen liegen vor: 1. Von SCHUMANN, der seine Zahlen durch die Formel

[1] V. SCHUMANN, WIED. Ann. **12.** 40. 1881. — [2] A. NACCARI u. S. PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) **10.** 49. 1881; Beibl. **6.** 87. — [3] S. YOUNG und G. L. THOMAS, Journ. Chem. Soc. **63.** 1191. 1893. — [4] S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **34.** 508. 1892. Siehe S. YOUNG und G. L. THOMAS, Journ. Chem. Soc. **63.** 1191. 1893.

Digitized by Google

$$\log P = a + b\beta^t$$

darstellte, in der die Konstanten die Werte haben:

$$a = 4{,}28076 \quad , \quad b = -2{,}9930 \quad , \quad \beta = 0{,}9932 \quad .$$

Der Siedepunkt seiner Substanz war 32,3° C. bei 760 mm.

2. Von YOUNG und THOMAS. Der Siedepunkt (bei 760 mm) ergab sich zu 31,8°. Spuren von Feuchtigkeit erhöhen den Siedepunkt. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0° war 1,00319 (Wasser von 4°). Unterhalb einer Atmosphäre wurde die Methode von RAMSAY und YOUNG[1], bei höheren Temperaturen wurde die statische Methode angewendet.

Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Quecksilberthermometer)	P (mm Hg)
− 20°	67,7	130°	11105,0	− 23,9°	54
− 10	117,65	140	13570	− 15,6	91
0	195,0	150	16330	− 6,4	143
10	309,4	160	19500	0,0	192
20	476,4	170	23015	+ 8.9	289
30	707,9	180	27040	+ 18,4	437
40	1029,0	190	31550	+ 25,7	592
50	1452,0	200	36685	+ 34,7	837
60	1991,0	210	42510	+ 45,6	1236
70	2673,0	212	43755	+ 49,8	1414
80	3508,0	213	44410		
90	4524,0	213,5	44676		
100	5774,0	214,0 = krit. Temp.	45030 = krit. Druck		
110	7278,0				
120	9016,0				

b) Die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und die Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit, sowie die spezifischen Volumina σ der Flüssigkeit und s des Dampfes in Kubikzentimeter pro 1 g sind von S. YOUNG (l. c.) bestimmt worden.

t (Luftthermometer)	Dichtigk. δ_σ d. Flüssigk. (bez. auf Wasser)	Spez. Vol. σ d. Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigk. δ d. ges. Dampfes (bez. auf Wasser)	Spez. Vol. s des Dampfes in ccm pro 1 g
0°	1,0032	0,9968	—	—
20	0,9744	1,0262	—	—
40	0,9447	1,0585	0,0031	317,5
60	0,9133	1,0949	0,0060	167,0
80	0,8803	1,1360	0,0105	95,05
100	0,8452	1,1831	0,0171	58,45
120	0,8070	1,2392	0,0268	37,25
140	0,7638	1,3092	0,0412	24,25
160	0,7136	1,4013	0,0623	16,05
180	0,6521	1,5336	0,0943	10,60
200	0,5658	1,7675	0,1524	6,56
210	0,4857	2,0590	0,2188	4,57
212	0,4549	2,1985	0,2451	4,08
213	0,4328	2,3105	0,2681	3,73
213,5	0,4157	2,4055	0,2865	3,49
214 = krit. Temp.	0,3494 = krit. Dichtigk. (ber.)	2,862 = krit. Volumen	0,3494 = krit. Dichtigk. (ber.)	2,862 = krit. Volumen

[1] W. S. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Trans. 47. 42. 1888.

Digitized by Google

73. Äthylformiat.

a) Dampfspannungsmessungen liegen vor:

1. Von Naccari und Pagliani (l. c.), die in der Formel

$$\log P = a + b\beta$$

die Konstanten folgendermaßen bestimmten:

$$a = 5{,}119465 \quad , \quad \log(-b) = 0{,}5129019 \quad , \quad \log\beta = 9{,}9970019 \quad .$$

2. Von Schumann (l. c.), welcher fand, daß sich seine Beobachtungen durch diese dreikonstantige Formel nicht genügend darstellen lassen. (Siedepunkt des Esters 54,4 bei 760 mm).

3. Von Young und Thomas (l. c.) Der Siedepunkt ihres Esters bei 760 mm war 54,32°, die Dichtigkeit bei 0° war 0,94802. Bei prolongierter Erhitzung auf hohe Temperaturgrade zersetzt sich der Ester ein wenig. Es wurden deshalb die Versuche für den kritischen Zustand durch eine kurze, rasch erhitzte Röhre möglichst abgekürzt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Young und Thomas				Naccari u. Pagliani		Schumann	
t (Luftthermometer	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (C°)	P mm (Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
− 20°	22,50	130°	5960	20,26°	193,7	− 9,5°	40
− 10	41,50	140	7348	31,20	311,2	+ 1,2	81
0	72,45	150	8964	40,87	459,9	9,5	121
10	120,35	160	10830	50,30	656,9	20,9	206
20	192,5	170	12972	60,50	941,9	29,6	291
30	297,5	180	15374			38,2	419
40	446,7	190	18080			49,4	638
50	649,4	200	21166			56,4	814
60	917,6	210	24670			65,0	1124
70	1266,0	220	28545			73,0	1408
80	1710,0	230	33015				
90	2266,0	234	34955				
100	2950,0	235,3 =	35590 =				
110	3781,0	krit. Temp.	krit. Druck				
120	4778,0						

b) Die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und die der Flüssigkeit δ_σ, sowie die spezifischen Volumina σ und s der Flüssigkeit und des Dampfes in Kubikzentimeter pro 1 g sind von S. Young (l. c.) und Young und Thomas (l. c.) bestimmt worden.

t (Luftthermometer)	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen s d. gesätt. Dampfes in ccm pro 1 g
0°	0,9480	1,0548	—	—
20	0,9226	1,0839	—	—
40	0,8963	1,1157	—	—
60	0,8689	1,1509	0,0034	298,0
80	0,8410	1,1892	0,0061	165,0
100	0,8112	1,2327	0,0103	97,0
120	0,7796	1,2827	0,0166	60,4
140	0,7448	1,3427	0,0256	39,1
160	0,7084	1,4169	0,0388	25,8
180	0,6610	1,5129	0,0575	17,4

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

t (Luft-thermometer)	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen s d. gesätt. Dampfes in ccm pro 1 g
200°	0,6067	1,6484	0,0862	11,60
220	0,5290	1,8902	0,1380	7,25
230	0,4635	2,1575	0,1890	5,29
234	0,4117	2,4290	0,2353	4,25
234,6	0,4009	2,4940	—	—
235,3 = krit. Temp.	0,3232 = krit. Dichte ber.	3,094 = krit. Volumen ber.	0,3232 = krit. Dichte ber.	3,094 = krit. Volumen ber.

74. Propylformiat.

a) Dampfspannungen. Es liegen Messungen vor

1. Von SCHUMANN (l. c.), dessen Substanz den Siedepunkt 81,0° bei 760 mm hatte. Nach seinen Beobachtungen haben in der Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

die Konstanten die Werte:

$$a = 4{,}36878 \quad , \qquad b = -3{,}7890 \quad , \qquad \beta = 0{,}9936 \quad .$$

2. Von YOUNG und THOMAS (l. c.) bis zur kritischen Temperatur. Nach häufiger Trocknung mit Phosphorpentoxyd und 11 bis 12 maliger fraktionierter Destillation ergab sich der konstante Siedepunkt 80,9° bei 760 mm. Das spezifische Gewicht war 0,92868 bei 0°. Da bei hohen Temperaturen die Substanz bei langer Erhitzung sich zersetzt, so wurden in der Nähe der kritischen Temperatur besondere Vorsichtsmaßregeln angewendet.

Die Resultate sind folgende:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luft-thermometer)	P (mm Hg)	t (Luft-thermometer)	P (mm Hg)	t (Quecksilber-thermometer)	P (mm Hg)
−10°	11,40	140°	3673	9,0°	28
0	21,40	150	4560	20,0	61
10	37,85	160	5617	29,2	101
20	63,9	170	6808	37,8	148
30	104,1	180	8175	45,1	201
40	163,6	190	9739	56,7	312
50	249,4	200	11520	64,9	437
60	364,9	210	13535	76,2	653
70	523,9	220	15865	86,3	908
80	734,5	230	18495	95,3	1192
90	1003,0	240	21455	101,1	1412
100	1343,0	250	24775		
110	1772,0	260	28445		
120	2288,0	264,85 =	30445 =		
130	2914,0	krit. Temp.	krit. Druck		

b) Spezifisches Volumen. Über das spezifische Volumen σ der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes s in Kubikzentimeter pro 1 g liegen Messungen von YOUNG und THOMAS (l. c.) vor, und zwar sind die Werte in der Nähe des kritischen Punktes aus dem Durchmessergesetz von MATHIAS berechnet.

Digitized by Google

t (Luft-thermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s des gesätt. Dampfes in ccm pro 1 g	t (Luft-thermometer	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Vol. s des gesätt. Dampfes in ccm pro 1 g
0°	1,0768	—	180°	1,4550	30,9
20	1,1040	—	200	1,5416	21,2
40	1,1329	—	220	1,6600	14,5
60	1,1644	—	240	1,8390	9,57
80	1,1989	325,0	250	1,9900	7,46
100	1,2376	184,0	260	2,2710	5,41
120	1,2802	111,5	264,85 =	3,231 =	3,231 =
140	1,3292	70,4	krit. Temp.	krit. Vol. ber.	krit. Vol. ber.
160	1,3871	45,9			

75. Isobutylformiat.

a) Dampfspannungen. Diese wurden von Schumann (l. c.) an einem Präparat gemessen, dessen Siedepunkt 97,9° ($B = 760$ mm) war:

t (Quecksilber-thermometer)	P (mm Hg)	t (Quecksilber-thermometer)	P mm (Hg)	t (Quecksilber-thermometer)	P (mm Hg)
29,8°	51	68,5°	286	105,8°	958
40,4	88	77,2	392	115,1	1279
50,6	138	87,2	548	118,5	1396
59,6	203	96,3	783		

Die Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

stellt die Beobachtungen nicht genügend dar.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

76. Amylformiat.

a) Dampfspannungen. Schumann (l. c.) bestimmte dieselben an einem Präparat, dessen Siedepunkt 123,3° bei 760 mm war.

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
21,0°	12	77,6°	160	128,7°	885
31,3	22	87,9	238	136,9	1105
41,8	39	98,7	350	140,5	1209
54,9	63	108,2	382		
66,0	102	118,8	664		

Die Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

genügt nicht.

b) Spezifisches Volumen s.

Vakat.

77. Methylacetat.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor

1. Von Schumann (l. c.). Der Siedepunkt seines Esters war 57,7°. Die Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

genügt seinen Beobachtungen nicht.


Digitized by Google

2. Von YOUNG und THOMAS (l. c.). Das selbst hergestellte Präparat siedete nach zwölf fraktionierten Destillationen konstant, das von KAHLBAUM bezogene wurde nur mit Phosphorpentoxyd getrocknet und gab dann konstanten Siedepunkt. Derselbe ergab sich bei 760 mm zu 57,1°. Die Dichtigkeit war 0,95931 bei 0°.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	P (mm)	t (Luftthermometer)	P (mm)	t (Quecksilberthermometer)	P (mm)
− 20°	19,05	120°	4556	− 9,5°	27
− 10	35,15	130	5714	+ 0,0	57
0	62,10	140	7083	8,8	95
10	104,85	150	8694	18,9	159
20	169,8	160	10555	24,2	204
30	265,8	170	12680	34,7	323
40	400,4	180	15120	45,7	503
50	588,2	190	17920	56,2	730
60	837,5	200	21110	67,7	1080
70	1167,0	210	24690	75,4	1404
80	1589,0	220	28753		
90	2120,0	230	33365		
100	2779,0	233,1 =	35180 =		
110	3584,0	krit. Temp.	krit. Druck		

b) Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit sowie die spezifischen Volumina σ und s der Flüssigkeit und des Dampfes in Kubikzentimeter pro 1 g sind von S. YOUNG (l. c.) und YOUNG und THOMAS (l. c.) gemessen.

t (Luftthermometer)	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen σ der Füssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ des Dampfes (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen s des Dampfes in ccm pro 1 g
0°	0,9593	1,0424	—	—
20	0,9338	1,0709	—	—
40	0,9075	1,1019	—	—
60	0,8801	1,1363	0,0031	325,5
80	0,8520	1,1738	0,0056	178,0
100	0,8222	1,2163	0,0097	103,5
120	0,7893	1,2670	0,0158	63,4
140	0,7533	1,3276	0,0246	40,7
160	0,7133	1,4020	0,0373	26,80
180	0,6671	1,4991	0,0568	17,66
200	0,6100	1,6393	0,0866	11,55
220	0,5281	1,8936	0,1415	7,06
230	0,4517	2,2090	0,2030	4,93
232	0,4226	2,3660	0,2295	4,37
233	0,3995	2,5030	0,2520	3,96
233,7 = krit. Temp.	0,3255 = krit. Dichte (ber.)	3,072 = krit. Vol. (ber.)	0,3255 = krit. Dichte (ber.)	3,072 = krit. Vol. (ber.)

78. Äthylacetat.

a) Dampfspannungen. Für diesen Ester liegen Messungen vor

1. von NACCARI und PAGLIANI (l. c.), die ihre Beobachtungen der Dampfspannungen durch die Formel darstellten

$$\log P = a + b\,\alpha^t \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgrad angegeben ist und die Konstanten folgende Werte haben:

Digitized by Google

$a = 4{,}4291497$, $\log(-b) = 0{,}4833484$, $\log\alpha = 9{,}9961346-10$.

2. Von SCHUMANN (l. c.), dessen Ester den Siedepunkt 77,1° bei 760 mm hatte, und der in derselben Formel die Konstanten so bestimmte:

$$a = 3{,}9018 \quad , \quad b = -3{,}4906 \quad , \quad \beta = 0{,}9929 \quad .$$

3. Von YOUNG und THOMAS (l. c) bis zum kritischen Punkt. Durch Phosphorpentoxyd ließen sich Wasser und Alkohol leicht entfernen. Der Siedepunkt ergab sich bei 760 mm zu 77,15°. Das spezifische Gewicht bei 0° war 0,92436.

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

YOUNG und THOMAS				NACCARI u. PAGLIANI		SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	p (mm Hg)	t (Luftthermometer)	p (mm Hg)	t (Quecksilberthermometer)	p (mm Hg)	t (Quecksilberthermometer)	p (mm Hg)
− 20°	6,55	130°	3300	36,83°	172,3	13,0°	53
− 10	12,95	140	4164	45,40	249,6	22,0	81
0	24,3	150	5176	55,53	373,6	33,3	139
10	42,7	160	6368	65,22	531,4	42,1	202
20	72,8	170	7736	76,85	783,0	52,9	318
30	118,7	180	9322			60,3	422
40	186,2	190	11130			70,3	605
50	282,2	200	13180			80,2	849
60	415,4	210	15560			89,2	1117
70	596,3	220	18260			97,0	1403
80	831,7	230	21360				
90	1130,0	240	24860				
100	1515,0	250	28770				
110	1995,0	250,1 =	28840 =				
120	2585,0	krit. Temp.	krit. Druck				

b) Die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und die Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit ist von S. YOUNG (l. c.) und von YOUNG und THOMAS (l. c.) gemessen worden. Im folgenden sind sowohl die Dichtigkeiten bezogen auf Wasser, wie die spezifischen Volumina der Flüssigkeit σ und des gesättigten Dampfes s in Kubikzentimeter pro 1 g angeführt:

t (Luftthermometer)	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ des Dampfes (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen s des Dampfes in ccm pro 1 g
0°	0,9244	1,0818	—	—
20	0,9005	1,1105	—	—
40	0,8762	1,1413	—	—
60	0,8509	1,1753	—	—
80	0,8248	1,2129	0,0035	285,0
100	0,7972	1,2544	0,0062	162,0
120	0,7683	1,3016	0,0103	97,0
140	0,7378	1,3553	0,0165	60,6
160	0,7033	1,4219	0,0258	38,8
180	0,6653	1,5031	0,0380	25,75
200	0,6210	1,6104	0,0580	17,25
220	0,5648	1,7705	0,0891	11,23
240	0,4778	2,0930	0,1500	6,67
245	0,4401	2,2720	0,1800	5,55
247	0,4195	2,3840	0,1995	5,01
249	0,3893	2,5685	0,2290	4,37
250,1 = krit. Temp.	0,3081 = krit. Dichte (ber.)	3,246 = krit. Vol. (ber.)	0,3081 = krit. Dichte (ber.)	3,246 = krit. Vol. (ber.)

Digitized by Google

79. Propylacetat.

a) Dampfspannungen. Von diesem Ester liegen Messungen vor

1. Von SCHUMANN, dessen Substanz den Siedep. 100,8° bei 760 mm hatte. Die Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

genügte nicht zur Darstellung der Beobachtungen.

2. Von YOUNG und THOMAS (l. c.). Die Substanz wurde mit kohlensaurem Kali neutralisiert, viermal mit Wasser gewaschen, dann mit kohlensaurem Kali und Phosphorpentoxyd getrocknet und 12—18 mal fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt ergab sich zu 101,55° bei 760 mm. Das spezifische Gewicht war 0,91016.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Luftthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)
−10°	3,6	150°	2751	21,0°	31
0	7,4	160	3449	28,8	47
10	13,9	170	4261	39,8	74
20	25,1	180	5206	47,6	104
30	42,7	190	6295	59,9	175
40	70,8	200	7551	67,8	240
50	112,2	210	8974	79,3	372
60	171,8	220	10630	87,3	493
70	257,3	230	12505	99,7	733
80	372,8	240	14655	108,3	956
90	524,8	250	17080	117,3	1230
100	723,6	260	19860	121,9	1391
110	977,0	270	23046		
120	1288,0	275	24805		
130	1683,0	276,2 =	25205 =		
140	2165,0	krit. Temp.	krit. Druck		

b) Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit σ und des Dampfes s sind von YOUNG und THOMAS (l. c.) in Kubikzentimeter pro 1 g gemessen worden.

t (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s des ges. Dampfes in ccm pro 1 g	*t* (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s des ges. Dampfes in ccm pro 1 g
0°	1,0987	—	200°	1,5414	29,5
20	1,1256	—	220	1,6429	19,9
40	1,1543	—	240	1,7903	13,2
60	1,1855	—	260	2,0375	8,30
80	1,2193	—	270	2,3080	6,02
100	1,2567	301,6	273	2,4615	5,23
120	1,2984	173,5	275	2,6530	4,61
140	1,3450	106,6	276,2 =	3,374 =	3,374 =
160	1,3987	67,2	krit. Temp.	krit. Vol. (ber.)	krit. Vol. (ber.)
180	1,4630	44,2			

80. Isobutylacetat.

a) Dampfspannungen. Es liegen nur die Messungen von SCHUMANN (l. c.) vor. Der Ester hatte den Siedepunkt 116,3° bei 760 mm.

Digitized by Google

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
21,8°	17	69,3°	150	106,6°	570
36,8	33	79,2	221	117,1	780
50,6	67	85,3	235	127,2	1036
60,2	102	96,6	406	137,4	1364

In der Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

haben die Konstanten die Werte

$$a = 3,8873 \quad , \quad b = -4,2128 \quad , \quad \beta = 0,9936 \quad .$$

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

81. Methylpropionat.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor:

1. Von SCHUMANN (l. c.), dessen Ester den Siedepunkt 79,9° bei 760 mm zeigte. Die Beobachtungen ließen sich durch die Formel darstellen:

$$\log P = a + b\beta^t$$

mit den Konstanten $a = 3,7785$, $b = -3,4258$, $\beta = 0,9926$.

2. Von YOUNG und THOMAS (l. c.). Nach dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd waren 16 bis 18 fraktionierte Destillationen notwendig, um den konstanten Siedepunkt 79,67° bei 760 mm zu erlangen. Das spezifische Gewicht war 0,93871 bei 0°.

Die erhaltenen Resultatesind folgende:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Quecksilberthermometer)	P (mm Hg)
− 20°	5,65	140°	3882	4,5°	34
− 10	11,55	150	4831	17,1	58
0	21,9	160	5957	24,9	82
10	38,85	170	7244	35,5	141
20	66,2	180	8750	45,6	216
30	107,8	190	10435	55,0	318
40	169,3	200	12390	67,1	496
50	256,7	210	14620	78,4	733
60	380,3	220	17180	89,9	1052
70	548,0	230	20045	99,7	1398
80	771,0	240	23355		
90	1048,0	250	27010		
100	1408,0	255	29040		
110	1856,0	257,35 =	30025 =		
120	2404,0	krit. Temp.	krit. Druck		
130	3073,0				

b) Die Dichte der gesättigten Dämpfe δ und die Dichte der Flüssigkeit δ_σ, beide bezogen auf Wasser, sind von S. YOUNG (l. c.) und von YOUNG und THOMAS (l. c.) bestimmt worden. Die folgende Tabelle enthält die beiden Dichten, bezogen auf Wasser, und die beiden spezifischen Volumina in Kubikzentimeter pro 1 g.

Digitized by Google

t (Luftthermometer)	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Dichtigkeit δ der ges. Dämpfe (bez. auf Wasser)	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	0,9837	1,0653	—	—
20	0,9151	1,0928	—	—
40	0,8912	1,1221	—	—
60	0,8666	1,1541	—	—
80	0,8408	1,1894	0,5032	313,5
100	0,8137	1,2289	0,0057	176,0
120	0,7852	1,2735	0,0096	104,5
140	0,7553	1,3240	0,0153	65,4
160	0,7222	1,3849	0,0235	42,5
180	0,6841	1,4585	0,0355	28,15
200	0,6445	1,5515	0,0524	19,16
220	0,5938	1,6840	0,0781	12,80
240	0,5220	1,9158	0,1240	8,09
250	0,4055	2,1480	0,1675	5,97
255	0,4151	2,4090	0,2120	4,72
256	0,3977	2,5118	0,2295	4,36
257,35 = krit. Temp.	0,3123 = krit. Dichte	3,202 = krit. Vol. (ber.)	0,3123 = krit. Dichte (ber.)	3,202 = krit. Vol. (ber.)

82. Äthylpropionat.

a) Dampfspannungen. Für diesen Ester liegen Messungen vor:

1. Von NACCARI und PAGLIANI (l. c.), die ihre Beobachtungen durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^t$$

darstellten, worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden angegeben sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 4{,}839293 \quad , \qquad \log(-b) = 0{,}5894836 \quad , \qquad \log\alpha = 9{,}9970062 - 10 \quad .$$

2. Von SCHUMANN (l. c.), dessen Ester den Siedepunkt 98,3° bei 760 mm hatte und der in derselben Formel die Konstanten bestimmte

$$a = 3{,}7404 \quad , \qquad b = -3{,}7670 \quad , \qquad \beta = 0{,}9928 \quad .$$

3. Von YOUNG und THOMAS (l. c.) bis zum kritischen Punkt. Der Ester

YOUNG und THOMAS				NACCARI u. PAGLIANI		SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
−10°	4,05	150°	2924,0	49,53°	120,5	26,0°	39
0	8,30	160	3648	58,87	180,5	35,4	66
10	15,55	170	4498	69,50	269,4	47,7	117
20	27,75	180	5496	81,14	412,6	58,3	183
30	47,75	190	6630	90,13	562,6	65,9	243
40	77,9	200	7952	98,88	772,6	76,2	361
50	123,0	210	9451	105,34	909,6	86,7	522
60	188,0	220	11180			97,2	734
70	279,9	230	13160			109,6	1066
80	403,6	240	15420			117,9	1331
90	569,5	250	17970				
100	785,0	260	20890				
110	1052,0	270	24180				
120	1388,0	271,5	24620				
130	1803,0	272,8 = krit. Temp.	25210 = krit. Druck				
140	2312,0						

Digitized by Google

wurde in der üblichen Weise gewaschen und getrocknet und 6—16 mal fraktioniert destilliert. Sein Siedepunkt war dann konstant bei 99,0° bei 760 mm. Das spezifische Gewicht war 0,91240 bei 0° C.

Der Verlauf der Dampfspannungen ist aus vorstehender Tabelle zu ersehen.

b) Spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit sind von YOUNG und THOMAS (l. c.) gemessen worden. Sie sind in Kubikzentimeter pro 1 g Substanz angegeben.

t (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,0938	—	200°	1,5521	27,2
20	1,1235	—	220	1,6951	18,4
40	1,1532	—	240	1,8178	12,15
60	1,1849	—	260	2,1077	7,48
80	1,2194	—	265	2,2425	6,40
100	1,2547	280,6	268	2,3660	5,71
120	1,3001	161,5	270	2,4896	5,11
140	1,3489	97,9	272,8 = krit. Temp.	3,368 = krit. Vol. (ber.)	3,368 = krit. Vol. (ber.)
160	1,4055	61,9			
180	1,4716	40,5			

83 bis 85. Propylpropionat bis Amylpropionat.

Für diese drei Ester liegen nur die Messungen von SCHUMANN (l. c.) über Dampfspannungen vor. Die Dichtigkeiten der gesättigten Dämpfe sind nicht bestimmt.

83. Propylpropionat (Siedepunkt 122,2° bei 760 mm).

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
52,9°	57	105,7°	460
64,7	98	113,5	588
74,2	149	123,5	792
86,0	231	135,4	1049
95,5	327	144,9	1401

In der Formel $\log P = a + b\beta^t$ haben die Konstanten die Werte:

$$a = 2{,}6936 \quad , \quad b = -4{,}2494 \quad , \quad \beta = 0{,}99305 \quad .$$

84. Isobutylpropionat (Siedepunkt 136,8° bei 760 mm).

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
65,8°	52	103,6°	271	149,0°	1059
76,8	96	113,9	383	155,7	1255
80,0	109	128,0	589	160,0	1401
90,7	170	139,0	810		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

Digitized by Google

85. Amylpropionat (Siedepunkt 160,2° bei 760 mm).

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
21,8°	4	99,1°	106	158,9°	732
36,8	6	109,6	158	163,2	819
50,4	12	119,2	219	173,2	1062
69,5	29	128,8	301	181,6	1310
79,2	47	137,5	399		
89,3	72	146,3	512		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

86. Methylbutyrat.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor:

1. Von SCHUMANN (l. c.), dessen Ester den Siedepunkt 102,3° bei 760 mm hatte. Die Formel

$$P = a + b\beta^t$$

genügte nicht zur Darstellung der Beobachtungen.

2. Von YOUNG und THOMAS (l. c.) bis zum kritischen Punkt. Es war außerordentlich schwer, den Ester von den Homologen frei zu erhalten, es waren 21 bis 31 fraktionierte Destillationen, die in besonderer Weise geleitet wurden, dazu notwendig. Schließlich hatten drei verschiedene Proben des Esters den Siedepunkt 102,75°, eine vierte 102,8°. Das spezifische Gewicht bei 0° war 0,92018.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	P (mm)	t (Luftthermometer)	P (mm)	t (Quecksilberthermometer)	P (mm)
−10°	3,55	150°	2658,6	43,0°	81,6
0	7,3	160	3327,0	52,1	127
10	13,8	170	4107	63,0	192
20	24,55	180	5018	73,0	281
30	41,95	190	6060	82,3	398
40	69,2	200	7286	94,2	590
50	109,65	210	8680	104,4	807
60	167,5	220	10280	113,1	1044
70	250,3	230	12090	123,4	1390
80	361,4	240	14190		
90	507,0	250	16540		
100	700,7	260	19210		
110	941,0	270	22310		
120	1247,0	280	25555		
130	1624,6	281,3 = krit. Temp.	26000 = krit. Druck		
140	2089,0				

b) Spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit wurden von YOUNG und THOMAS bis in die Nähe der kritischen Temperatur bestimmt.

Digitized by Google

t (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,0869	—	200°	1,5077	30,6
20	1,1131	—	220	1,5997	20,7
40	1,1416	—	240	1,7323	14,6
60	1,1716	—	260	1,9358	9,17
80	1,2037	—	270	2,1180	7,6
100	1,2394	—	275	2,2797	5,92
120	1,2794	176,0	278	2,4390	5,15
140	1,3243	107,5	280	2,6235	4,41
160	1,3756	68,9	281,3 =	3,330 =	3,330 =
180	1,4360	45,3	krit. Temp.	krit. Vol. (ber.)	krit. Vol. (ber.)

87 bis 90. Äthylbutyrat bis Amylbutyrat.

Für diese vier Ester liegen nur die Messungen von SCHUMANN (l. c.) vor. Die Siedepunkte seiner Substanzen sind angegeben. Die Dichte der Dämpfe ist bisher nicht bestimmt.

87. Äthylbutyrat (Siedepunkt 119,9° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
42,0°	39	83,8°	234	121,7°	806
53,3	69	92,1	346	132,8	1098
62,4	99	101,3	430	142,3	1406
73,7	161	112,4	612		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

88. Propylbutyrat (Siedepunkt 142,7° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
57,0°	34	97,9°	180	133,1°	577
66,0	51	106,9	243	141,0	729
76,0	75	115,2	330	153,8	996
85,4	115	125,7	464	160,2	1208

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

89. Isobutylbutyrat (Siedepunkt 156,9° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
74,3°	46	117,3°	233	155,5°	730
83,6	65	123,8	284	264,7	931
92,6	90	137,6	435	177,4	1292
105,4	150	145,9	556		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

90. Amylbutyrat (Siedepunkt 178,6° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
92,6°	47	133,2°	202	170,4°	617
102,0	65	143,4	277	181,7	820
111,9	95	154,5	390	190,9	1033
123,2	142	163,0	499	204,3	1394

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

Digitized by Google

91. Methylisobutyrat.

a) Dampfspannungen. Es liegen Messungen vor:

1. Von SCHUMANN (l. c.), dessen Substanz den Siedepunkt 92,3° bei 760 mm hatte. Die Formel

$$P = a + b\beta^t$$

genügte nicht zur Darstellung seiner Beobachtungen.

2. Von YOUNG und THOMAS (l. c.). Durch 15—19 malige fraktionierte Destillation wurden Substanzen erhalten, deren Siedepunkte 92,3° bei 760 mm waren, also mit dem des SCHUMANNschen Präparats übereinstimmten. Das spezifische Gewicht war 0,91131 bei 0°.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

YOUNG und THOMAS				SCHUMANN	
t (Luftthermometer)	*P* (mm)	*t* (Luftthermometer)	*P* (mm)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm)
−10°	6,22	150°	3420,0	23,0°	48
0	12,15	160	4241	32,3	75
10	22,4	170	5188	41,6	113
20	38,9	180	6281	51,6	172
30	65,45	190	7542	61,9	264
40	104,7	200	9005	72,3	387
50	162,0	210	10680	84,4	592
60	243,8	220	12560	91,0	734
70	355,2	230	14720	102,1	1035
80	505,0	240	17180	112,7	1370
90	707,0	250	19950		
100	956,0	260	23120		
110	1269,0	265	24830		
120	1660,0	267,55 =	25730 =		
130	2143,0	krit. Temp.	krit. Druck		
140	2729,0				

b) Die spezifisches Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit wurden auch von YOUNG und THOMAS bis in die Nähe des kritischen Punktes bestimmt. Die folgende Tabelle enthält diese, s und σ in Kubikzentimeter pro 1 g.

t (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	*t* (Luftthermometer)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
0°	1,0973	—	200°	1,5598	23,65
20	1,1249	—	220	1,6775	15,9
40	1,1543	—	240	1,8565	10,4
60	1,1861	—	260	2,2245	6,56
80	1,2207	—	263	2,3485	5,44
100	1,2586	223,5	265	2,4780	4,92
120	1,3021	131,6	266,5	2,6385	4,41
140	1,3520	81,5	267,55 =	3,415 =	3,415 =
160	1,4095	52,65	krit. Temp.	krit. Vol. (ber.)	krit. Vol. (ber.)
180	1,4778	34,9			

Digitized by Google

92. Äthylisobutyrat (Siedepunkt 110,1° bei 760 mm).

a) Die Dampfspannungen wurden von SCHUMANN (l. c.) gemessen.

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
30,1°	34	76,3°	243	112,9°	823
43,8	61	87,2	366	123,1	1098
58,9	121	95,2	474	131,6	1374
67,2	172	103,7	628		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.
b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

93. Propylisobutyrat (Siedepunkt 133,9° bei 760 mm).

a) Die Dampfspannungen wurden von SCHUMANN (l. c.) gemessen.

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
49,5°	32	86,8°	164	123,4°	560
56,1	43	96,5	233	132,4	731
66,0	70	106,6	326	144,6	1020
77,6	114	114,6	427	154,3	1335

Die BIOTsche Formel genügt nicht.
b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

94. Isopropylisobutyrat.

YOUNG und FORTEY[1] haben eine Untersuchung von Isopropylisobutyrat auf seine Dampfspannungen und spezifischen Volumina mit ihren oft angeführten Apparaten durchgeführt.

Die Substanz wurde auf doppelte Weise hergestellt. Aus reiner Isobuttersäure wurde das Kalisalz hergestellt. Bei der Elektrolyse desselben ergaben sich beträchtliche Mengen Isopropylisobutyrat, welche nach drei fraktionierten Destillationen konstant bei 120,75° ($B = 760$ mm) siedeten. Eine zweite Darstellung war die direkte, indem eine Mischung aus reiner Isobuttersäure mit reinem Isopropylalkohol durch Salzsäure gesättigt wurde. Der Siedepunkt war derselbe. Die beiden Substanzen wurden gemischt und die Mischung hatte den normalen Siedepunkt 120,17° und die Dichte 0,86872 bei 0°.

a) Dampfspannungen. Diese hatten, nach zwei Methoden bestimmt, folgende Werte:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
10°	6,55	70°	136,0	130°	994	190°	3916
20	11,95	80	201,1	140	1290	200	4742
30	20,9	90	289,4	150	1649	210	5700
40	35,05	100	406,0	160	2096	220	6785
50	56,9	110	553,4	170	2612	230	8058
60	89,0	120	743,9	180	3216		

Oberhalb 230° zersetzte sich die Substanz. Die kritische Temperatur konnte nicht erreicht werden.

[1] S. YOUNG u. E. C. FORTEY, Journ. Chem. Soc. 81. 783. 1902.

Digitized by Google

b) Spezifsche Volumina der Flüssigkeit s und des Dampfes σ. Für den Dampf konnte nur bei 230° $s = 21{,}05$ ccm pro 1 g gemessen werden. Die spezifischen Volumina σ waren folgende:

t	Spez. Volumen der Flüssigkeit σ ccm pro 1 g	t	Spez. Volumen der Flüssigkeit σ ccm pro 1 g	t	Spez. Volumen der Flüssigkeit σ ccm pro 1 g
0°	1,1511	90°	1,2923	180°	1,5125
30	1,1939	120	1,3540	210	1,6270
60	1,2411	150	1,4256	230	1,7327

95—100. Isobutylisobutyrat bis Isobutylvalerat.

Für diese sechs Ester liegen nur die Messungen von SCHUMANN (l. c.) vor. Die Dichten der Dämpfe sind nicht bestimmt.

95. Isobutylisobutyrat (Siedepunkt 146,6° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
65,8°	43	105,8°	214	144,7°	730
74,7	66	117,3	315	154,3	928
85,8	100	128,0	441	168,1	1310
94,0	140	136,4	572		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

96. Amylisobutyrat (Siedepunkt 168,8° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
82,9°	43	126,8°	213	167,5°	730
94,0	66	134,9	280	172,8	838
107,0	106	143,7	370	183,2	1085
117,1	154	153,9	492	192,1	1312

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

97. Methylvalerat (Siedepunkt 116,7° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)
45,4°	50	94,9°	382
54,6	79	102,6	496
63,0	116	116,4	781
75,3	187	128,7	1013
86,0	275	138,0	1366

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

98. Äthylvalerat (Siedepunkt 134,3° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
55,1°	31	98,6°	250	139,4°	875
64,2	60	108,4	355	146,3	1056
76,2	107	116,9	455	157,5	1407
87,2	162	128,6	646		

Die BIOTsche Formel genügt nicht.

Digitized by Google

99. Propylvalerat (Siedepunkt 155,9° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
77,2°	43	114,5°	215	154,5°	728
87,0	73	124,4	299	168,2	1052
92,7	95	137,4	449	179,1	1349
103,8	143	148,0	662		

Die Biotsche Formel genügt nicht.

100. Isobutylvalerat (Siedepunkt 168,7° bei 760 mm).

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
80,5°	41	123,9°	199	160,1°	599
94,6	67	133,4	269	173,6	858
104,6	99	144,8	386	181,6	1053
114,7	144	152,9	491	190,9	1292

Die Biotsche Formel genügt nicht.

F. Fettsäuren.

101. Ameisensäure.

a) Dampfspannung. Für die Ameisensäure liegen Beobachtungen vor von Landolt, Konowalow, Richardson, Schmidt, Kahlbaum.

1. Landolt[1] hat Ameisensäure aus sorgfältig getrocknetem, ameisensauren Blei mit H_2S dargestellt, destilliert und fraktioniert. Siedep. 99,4° ($B = 746{,}8$ mm).

Die Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

dargestellt, in der die Konstanten waren

$$a = 4{,}8327286 \qquad \log\beta = 9{,}9970865-10$$
$$b = -3{,}5679108 \qquad \tau = t - 10$$

2. Konowalow[2] reinigte käufliche Ameisensäure durch wiederholtes Destillieren, Erstarrenlassen, Schmelzen, Abgießen.

3. Richardson[3] untersuchte mit dem Apparat von Ramsay und Young Ameisensäure, die fraktioniert destilliert war und bei 101,8° bei 760 mm siedete.

4. G. C. Schmidt[4] benutzte ein Präparat, das nach Entwässern mittels Phosphorsäureanhydrid mehrfach umkristallisiert und über Phosphorsäureanhydrid fraktioniert destilliert wurde. Die Spannungen wurden dargestellt durch die Formel:

$$\log P = a + b\alpha^{t-10}$$

$$a = 4{,}832878 \quad , \quad b = -3{,}56806 \quad , \quad \log\alpha = 9{,}997106-10 \quad .$$

Für niedrige Temperaturen stimmen die Zahlen mit denen Landolts, bei höheren Temperaturen sind die Drucke bei Landolt geringer (bis zu 20 mm).

---

[1] H. Landolt, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **6**. 149. 1868; s. auch Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 642. 1893. — [2] D. Konowalow, Wied. Ann. **14**. 44. 1881. — [3] O. W. Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**. 765. 1886. — [4] C. G. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**. 445, 1891.

Digitized by Google

5. KAHLBAUM[1] hat Ameisensäure sowohl nach der statischen wie nach der dynamischen Methode bei niedrigen Drucken untersucht. Seine Zahlen sind größer als die von LANDOLT und SCHMIDT. Der normale Siedepunkt seines Präparats war 101,0°, der Schmelzpunkt + 8,2°.

Die Resultate dieser Beobachtungen sind folgende:

LANDOLT		KONOWALOW		RICHARDSON		SCHMIDT		KAHLBAUM	
t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
10°	18,4	17,5°	29,1	5,7°	13,41	10°	18,4	0°	10,6
20	31,4	40,5	85,5	13,2	20,93	20	31,3	10	19,7
30	51,6	59,7	187,7	22,7	34,588	30	51,3	20	33,5
40	82,3	70,1	280,2	29,7	47,844	40	81,4	30	53,9
50	127,2			39,1	73,262	50	125,8	35	68,5
60	191,3			46,2	99,165	60	188,7		
70	280,0			57,3	156,89	70	215,8		
80	399,8			68,7	245,2	80	393,4		
90	558,0			76,2	318,72	90	548,5		
100	762,0			87,7	467,47	100	748,4		
				97,9	677,76				
				101,7	762,52				

KAHLBAUM hat auch die Dampfspannungen über fester Ameisensäure zwischen 1° und 8° gemessen. Es ergab sich:

t	P (mm)
1°	8,8
4	11,1
8	17,0

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

102. Essigsäure.

a) Dampfspannung. Über die Dampfspannungen der Essigsäure liegen zwei Messungsreihen vor, die ein großes Intervall umfassen, nämlich von RAMSAY und YOUNG von 0 bis 280° und von YOUNG allein von 120 bis 321,65° (krit. Temp.). Außerdem sind in kleinerem Intervall noch Beobachtungen angestellt von LANDOLT, RICHARDSON, C. G. SCHMIDT, KAHLBAUM.

1. RICHARDSON[2] untersuchte Essigsäure, die von RAMSAY rein hergestellt war und bei 118,5° (bei 760 mm) siedete. Sein Apparat war der von RAMSAY und YOUNG.

2. RAMSAY und YOUNG[3] untersuchten die Dampfspannung von Essigsäure nach der Isothermenmethode. Ihre Essigsäure war absolut rein. Die erhaltenen Resultate stellten sie durch die Formel dar:

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden des Luftthermometers ausgedrückt sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 6{,}7003112 \qquad \log\alpha = 9{,}998815138-10$$
$$\log(-b) = 0{,}6879733 \qquad \log\beta = 9{,}994504730-10$$
$$\log(-c) = 0{,}1162143$$

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 33. 1894; **26**. 591. 1898. — [2] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **49**. 765. 1887. — [3] W. RAMSAY u. S. YOUNG, ibid. **49**. 790. 1886.

Digitized by Google

3. Die Versuche von RAMSAY und YOUNG, die nur bis 280° gingen, wurden von YOUNG[1] allein bis zum kritischen Punkt fortgesetzt, an derselben Probe von Essigsäure. Seine Resultate stellte er wieder durch die BIOT-REGNAULTsche Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$$

dar, worin $\tau = t - 120$ ist und die Konstanten folgende Werte haben, wenn die Drucke in Millimeter Hg ausgedrückt sind:

$a = 6{,}29974$	$\log \beta = 9{,}99800102 - 10$
$\log(-b) = 0{,}5226921$	$\log \gamma = 9{,}986957560 - 10$
$\log(-c) = 8{,}7963908 - 10$	

Die nach dieser Formel berechneten Werte stimmen in dem gemeinschaftlichen Intervall 120—180° gut mit den früheren überein. Indes werden die Drucke über 280° vermutlich etwa fehlerhaft sein, weil der Siedepunkt des Bromnaphthalins, welches zum Heizen benutzt wurde, vermutlich etwas zu niedrig angenommen wurde.[2]

	RAMSAY u. YOUNG	YOUNG	SCHMIDT	KAHLBAUM	RICHARDSON	
t	P (mm Hg)	P (mm Hg)	P (mm)	P (mm)	t	P (mm)
0°	3,5	—	—	—	2,72°	4,0
10	6,34	—	6,7	—	10,60	6,50
20	11,80	—	11,8	11,2	20,1	12,00
30	19,9	—	20,3	20,3	31,3	21,80
40	34,0	—	33,8	34,8	40,1	34,30
50	56,2	—	54,1	56,2	48,5	51,70
60	88,3	—	85,7	—	59,9	87,60
70	137,1	—	131,1	—	69,1	131,90
80	202,1	—	195,9	—	81,65	215,20
90	292,8	—	258,7	—	91,4	307,90
100	416,5	—	407,7	—	100,6	425,20
110	582,6	—	569,9	—	110,4	587,10
120	—	804	781,3	—	117,15	717,90
130	1040,0	1083				
140	1381,0	1431				
150	1846	1863				
160	2370	2329				
170	3031	3034				
180	3819	3809				
190	4750	4735				
200	5860	5836				
210	7216	7134				
220	8801	8655				
230	10688	10426				
240	12794	12475				
250	15159	14832				
260	17892	17527				
270	21060	20590				
280	24603	24055				
290	—	27951				
300	—	32312				
310	—	37168				
320	—	42550				
321,65 = krit. Temp.	—	43400 = krit. Druck				

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 59. 903. 1891. — [2] S. YOUNG, ibid. 77. 1145. 1900.

Digitized by Google

4. C. G. SCHMIDT[1] benutzte ein Präparat, das er durch zehnmaliges Auskristallisieren von Wasser größtenteils befreite, dann durch Phosphorsäureanhydrid trocknete und schließlich mehrere Male fraktioniert destillierte (Schmelzpunkt 16,7°). Die Beobachtungen wurden durch die Formel dargestellt:

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-17}$$

$$a = 5{,}1172 \quad , \qquad b = -4{,}1172 \quad , \qquad \log \alpha = 9{,}997404 \quad .$$

5. KAHLBAUM[2] hat die Essigsäure in kleinem Intervall nach der dynamischen Methode untersucht. Seine Substanz war sehr rein, die Resultate stimmen mit RAMSAYs überein. Der Siedepunkt seiner Säuren war 118,7°, der Schmelzpunkt 16,7°.

6. Die Versuche von LANDOLT[3] über Essigsäure sind von ihm später[4] zurückgezogen worden.

Die Resultate dieser Versuche sind aus vorstehender Tabelle zu ersehen.

b) Spezifisches Volumen s und Dampfdichte λ. 1. RAMSAY und YOUNG (oben Nr. 2) haben die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes von Essigsäure bestimmt und folgende Werte gefunden:

t	Spez. Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte λ (für H = 1)	t	Spez. Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte λ (für H = 1)
20°	13080	59,3	160°	112,7	50,12
30	7911	57,7	170	90,29	50,22
40	4970	56,2	180	72,97	50,40
50	3226	55,0	190	59,48	50,64
60	2164	53,77	200	48,74	51,06
70	1486	52,76	210	40,19	51,59
80	1043	52,00	220	33,5	52,56
90	747,5	51,40	230	27,72	53,13
100	545,6	50,95	240	23,12	54,24
110	405,1	50,60	250	19,32	55,62
120	305,7	50,32	260	16,17	57,28
130	233,9	50,16	270	13,51	59,43
140	181,3	50,08	280	11,21	62,62
150	142,2	50,06			

Die Zahlen für die Dampfdichte in obiger Tabelle zeigen eine Abnahme bis zur Temperatur 150°, und dann eine starke Zunahme. Diese Abweichung von dem normalen Verhalten der Dämpfe erklärt sich durch die Dissoziation des Dampfes der Essigsäure. Die Resultate von HORSTMANN[5] erklären die Verfasser für falsch.

2. YOUNG[6] hat später die spezifischen Volumina der Essigsäure noch weiter bis zum kritischen Punkt nach seiner neuen Methode (oben p. 934) bestimmt. Dieselben sind in Kubikzentimeter pro 1 g Substanz in der untenstehenden Tabelle zugleich mit den Dampfdichten λ (bezogen auf H = 1) angegeben.

t	Spez. Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte λ (für $H = 1$)	t	Spez. Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte λ (für $H = 1$)
220°	32,9	53,5	290°	—	67,1
230	27,7	54,3	300	—	73,3
240	23,2	55,3	310	5,81	83,5
250	19,3	56,5	320	—	112,4
260	16,1	58,3	321,65 = krit. Temp.	2,46 = krit. Volumen	137,7
270	13,6	60,3			
280	11,4	63,1			

[1] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. 7. 449. 1891. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 13. 35. 1894; 26. 591. 1898. — [3] H. LANDOLT, LIEB. Ann. Spl. 6. 157. 1868. — [4] H. LANDOLT, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 640. 1893. — [5] A. HORSTMANN, Chem. Ber. 2. 99. 1869; 3. 78. 1870. — [6] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 59. 909. 1891.

Digitized by Google

Die Dampfdichte des gesättigten Dampfes beim kritischen Punkt ist daher 2,792 mal so groß als die gewöhnliche Dampfdichte (des ungesättigten Dampfes).

103. Propionsäure.

a) Dampfspannung. Die Dampfspannungen der Propionsäure wurden gemessen von LANDOLT, RICHARDSON, C. G. SCHMIDT, KAHLBAUM.

1. LANDOLT hatte Messungen an reiner Propionsäure veröffentlicht[1], aber sie dann verworfen und durch andere ersetzt[2], an einem Präparat, das von KAHLBAUM bezogen, durch Phosphorsäure entwässert war und den Siedepunkt 140,2° bei 752,7 mm besaß. Die Messungen geschahen nach der statischen Methode. Die neuen Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

dargestellt, in der die Konstanten sind:

$$a = 5{,}68384 \qquad \log\beta = 9{,}997854-10$$
$$\log b = 9{,}293988-10 \qquad \tau = t - 20$$

2. RICHARDSON[3] untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Propionsäure, die fraktioniert destilliert war und bei 140,3 (bei 760 mm) ihren Siedepunkt hatte.

3. C. G. SCHMIDT[4] hat ein Präparat benutzt, das aus Cyanäthyl hergestellt war, längere Zeit mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fraktioniert destilliert wurde. Die Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-38,9}$$

dargestellt, worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden dargestellt sind. Die Konstanten haben die Werte:

$$a = 5{,}11714\ , \qquad b = -4{,}11714\ , \qquad \alpha = 9{,}997386-10\ .$$

4. KAHLBAUM[5] untersuchte Propionsäure (reinst dargestellt) bei niedrigen Drucken nach der statischen und dynamischen Methode. Der Siedepunkt seiner Substanz war 139,9°, der Schmelzpunkt — 24°.

Die Resultate sind folgende:

t (C°)	LANDOLT	SCHMIDT	RICHARDSON		KAHLBAUM	
	P (mm)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
10°	—	1,65	15,45°	2,74	—	—
20	4,0	3,2	20,2	2,99	—	—
30	7,0	5,9	31,7	5,48	—	—
40	12,0	10,6	39,7	8,37	—	—
50	20,0	18,5	46,7	13,20	41,8°	10
60	32,6	31,6	55,0	22,02	53,6	20
70	56,8	50,4	69,7	43,85	67,1	40
80	80,5	79,9	77,7	66,27	80,1	75
90	122,5	123,1	87,7	104,139	86,0	100
100	182,6	188,2	100,7	176,39	102,4	200
110	267,0	271,3	113,7	303,44	113,1	300
120	383,2	389,3	120,3	388,80	121,1	400
130	540,7	546,7	132,7	572,25	133,0	600
140	750,3	752,9	140,3	760,0	139,9	760

[1] H. LANDOLT, LIEB. Ann. Spl. 6. 161. 1868. — [2] H. LANDOLT, Ztsch. f. phys. Chem. 11. 640. 1893. — [3] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49. 766. 1881. — [4] C. G. SCHMIDT, Ztsch. f. phys. Chem. 7. 452. 1891. — [5] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 13. 36. 1894; 26. 592. 1898.

Digitized by Google

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe wurden bei höheren Temperaturen von v. HIRSCH[1] nach der Methode von YOUNG gemessen. Die Substanz von KAHLBAUM war fraktioniert destilliert und zeigte den Siedepunkt 140°, spezifisches Gewicht bei 18° 1,005. Es ergab sich

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
190°	1,250	97,2	240°	1,383	34,4
200	1,272	77,0	250	1,422	27,8
210	1,295	62,5	260	1,466	22,7
220	1,323	52,7	270	1,511	19,2
230	1,351	43,5	280	1,558	16,7

104. Buttersäure (normal).

a) Dampfspannung. Messungen liegen vor von LANDOLT, RAMSAY und YOUNG, C. G. SCHMIDT, KAHLBAUM.

1. RAMSAY und YOUNG[2] haben ihre Buttersäure sorgfältig gereinigt, worüber das Original einzusehen ist.

2. C. G. SCHMIDT[3] hat zwei Proben von Buttersäure untersucht, die von Metakrylsäure befreit war, durch Phosphorsäureanhydrid entwässert und fraktioniert wurde. Die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-59,6}$$

lieferte folgende Konstanten:

$$a = 5{,}1176\quad,\qquad b = -4{,}1176\quad,\qquad \log\alpha = 9{,}9974169-10\quad.$$

3. KAHLBAUM[4] hat reinste Buttersäure sowohl nach der statischen wie nach der dynamischen Methode bei niedrigen Drucken untersucht. Der Siedepunkt war 163,5°, der Schmelzpunkt — 6,7°.

4. Die Messungen von LANDOLT sind von ihm später verworfen worden.[5]

Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

t (C°)	RAMSAY u. YOUNG P (mm)	SCHMIDT P (mm)	t (C°)	RAMSAY u. YOUNG P (mm)	SCHMIDT P (mm)	KAHLBAUM t (C°)	KAHLBAUM P (mm)
10°	—	0,9	100°	73,1	75,8	64,7°	10
20	—	0,81	110	110,2	116,6	75,8	20
30	—	1,6	120	164,3	174,9	88,6	40
40	—	3,1	130	241,5	256,3	111,6	50
50	5,2	5,7	140	345,7	367,4	117,5	100
60	9,5	10,2	150	488,5	515,8	130,5	250
70	16,3	17,7	160	676,3	710,2	143,3	350
80	27,5	29,5				155,5	550
90	44,5	48,0				162,4	760

b) Dichte gesättigter Dämpfe. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe wurden von v. HIRSCH[6] nach der Methode von

[1] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. 69. 456. 837. 1899. — [2] W. RAMSAY und S. YOUNG, Chem. Ber. 19. 2107. 1886. — [3] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. 7. 458. 1891. — [4] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 13. 37. 1894; 26. 592. 1898. — [5] H. LANDOLT, LIEB. Ann. Spl. 6. 163. 1868; Ztschr. f. phys. Chem. 11. 633. 1893. — [6] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. 69. 456. 837. 1899.

Digitized by Google

YOUNG gemessen. Die Substanz war mehrfach fraktioniert destilliert und zeigte den Siedepunkt 162°, das spezifische Gewicht bei 18° 0,969. Es ergab sich:

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm in 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
200°	1,292	166	250°	1,430	41,7
210	1,319	111	260	1,460	34,3
220	1,346	83,3	270	1,490	31,2
230	1,373	62,5	280	1,520	27,8
240	1,403	50,0			

105. Isobuttersäure.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor von SCHUMANN, RICHARDSON, SCHMIDT, KAHLBAUM.

1. SCHUMANN[1] hat nach der statischen Methode die Spannung der Isobuttersäure untersucht, über deren Reindarstellung nichts bekannt ist.

2. RICHARDSON[2] untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Isobuttersäure, die fraktioniert destilliert war und ihren Siedepunkt bei 153° (760 mm) hatte. Die Resultate stimmen in zwei Versuchsreihen sehr schlecht miteinander.

3. C. G. SCHMIDT[3] hat die Isobuttersäure durch Phosphorsäureanhydrid entwässert und durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt. Die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-51}$$

liefert folgende Konstanten:

$$a = 5{,}1165 \quad , \quad b = -4{,}1165 \quad , \quad \log\alpha = 9{,}997406-10 \quad .$$

4. KAHLBAUM[4] hat die Isobuttersäure nach der dynamischen Methode untersucht. Der Siedepunkt war 154,1°, bei einer anderen Probe 153,6°, der Schmelzpunkt — 47°. Die Reinheit der Substanz war also jedenfalls nicht hervorragend.

Die Resultate sind folgende:

SCHUMANN		RICHARDSON		SCHMIDT		KAHLBAUM	
t (C°)	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)	t (C°)	P (mm)
83,1°	56	23,3°	0,996	10°	0,7	55,0°	10
95,8	95	34,55	2,798	20	1,5	66,8	20
104,6	139	51,8	12,150	30	2,8	80,0	40
113,7	199	64,8	18,436	40	5,3	84,4	50
123,1	282	76,4	34,78	50	9,5	99,0	100
131,6	386	89,8	66,369	60	16,4	121,5	250
142,6	568	103,8	129,75	70	27,6	130,4	350
150,9	733	119,3	236,03	80	45,2	143,3	550
161,9	1043	133,8	406,59	90	71,7	153,6	760
171,9	1416	143,8	601,49	100	110,8		
				110	167,0		
				120	245,7		
				130	353,5		
				140	498,2		
				150	688,2		

[1] V. SCHUMANN, WIED. Ann. **12**. 57. 1881. — [2] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **49**. 766. 1886. — [3] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **7**. 456. 1891. — [4] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **18**. 37. 1894; **26**. 592. 1898.

Digitized by Google

b) Dichte gesättigter Dämpfe. Nach der Methode von YOUNG hat v. HIRSCH[1] die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe an einem Präparat gemessen, das mehrfach fraktioniert destilliert war und den Siedepunkt 153° hatte. Es ergab sich:

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
190°	1,311	77,7	240°	1,445	37,0
200	1,333	71,4	250	1,486	30,3
210	1,355	66,7	260	1,529	25,0
220	1,381	55,5	270	1,572	20,8
230	1,412	45,4	280	1,618	17,5

106. Normale Valeriansäure.

a) Dampfspannung. Dieselbe wurde von KAHLBAUM[2] an einem Präparat gemessen, das seinen Schmelzpunkt bei — 100°, seinen Siedepunkt korr. bei 184,4 hatte.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
80,8°	10	112,1°	50	161,1°	350
93,0	20	128,3	100	174,5	550
106,8	40	151,7	250	184,4	760

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

107. Isovaleriansäure.

a) Dampfspannung. Messungen liegen vor von LANDOLT, RICHARDSON, SCHMIDT, KAHLBAUM.

1. LANDOLT, der seine früheren Messungen[3] an der Insovaleriansäure verworfen hat, stellte einige neue an einem entwässerten und destillierten Präparat vom Siedepunkt 175,1° ($B = 756,3$) an.[4] Die Messungen geschahen nach der statischen Methode. Die neuen Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

dargestellt, worin die Konstanten die Werte haben:

$a = 29,0660$	$\log\beta = 9,999785$
$\log b = 8,548726-10$	$\tau = t - 20$

2. RICHARDSON[5] untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Isovaleriansäure, die aus einer wässerigen Lösung destilliert, dann mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und fraktioniert destilliert wurde. Der Siedepunkt war 174,9° bei 750 (?) mm. Die zweite und dritte Versuchsreihe stimmen gut untereinander, aber schlecht mit der ersten. Die zweite Versuchsreihe gab die unten angeführten Resultate.

[1] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. 69. 456, 837. 1899. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chemie 13. 39. 1893; 28. 593. 1898. — [3] H. LANDOLT, LIEB. Ann. Spl. 6. 166. 1868. — [4] H. LANDOLT, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 642. 1893. — [5] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49. 767. 1886.

Digitized by Google

3. C. G. SCHMIDT[1] hat die Isovaleriensäure durch Phosphorsäureanhydrid entwässert. Bis zur Temperatur 70° beobachtete er nach der statischen, von dieser Temperatur an nach der dynamischen Methode. In der Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-70,9}$$

haben die Konstanten die Werte:

$$a = 5{,}1166 \quad , \qquad b = -4{,}1166 \quad , \qquad \log\alpha = 9{,}997446-10 \quad .$$

Die zum Teil extrapolierten Zahlen sind unten angegeben.

4. KAHLBAUM[2] hat Isovaleriensäure sowohl nach der statischen wie nach der dynamischen Methode untersucht. Die Resultate stimmen nicht genau, die nach der dynamischen Methode erscheinen zuverlässiger. Da die Isovaleriansäure ein Gemenge von Isopropylsäure und Methyläthylessigsäure ist, so sind übereinstimmende Beobachtungen nicht zu erwarten. Der Siedepunkt des Präparats war 175,1°, der Schmelzpunkt − 36°.

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes:

LANDOLT			SCHMIDT	KAHLBAUM	RICHARDSON	
t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
100,26°	50,5	10°	0,17	—	51,79°	2,74
120,67	110,6	20	0,37	—	62,725	4,98
139,70	235,2	30	0,76	—	73,51	9,96
151,45	350,9	40	1,5	—	84,12	18,94
161,4	500,0	50	2,9	1,0	96,81	35,98
172,0	695,9	60	5,3	3,3	106,275	55,89
182,6	953,5	70	9,45	7,4	116,70	85,80
188,8	1155,1	80	16,35	14,7	124,05	122,29
		90	27,3	26,2	138,25	218,11
		100	44,25	44,8	148,67	312,08
		110	69,8	—	158,27	434,04
		120	107,35	—	165,625	551,88
		130	159,75	—	171,25	673,25
		140	236,05	—	176,0	745,59
		150	338,3	—		
		160	476,3	—		
		170	654,9	—		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

108. Normale Capronsäure.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor von einem gereinigten Präparat von KAHLBAUM.[3] Die Substanz hatte einen Siedepunkt von 205,7°, Schmelzpunkt bei − 5,2°.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
60°	0,2	90°	5,3	120°	31,4
70	0,9	100	10,6	130	51,0
80	2,5	110	18,9	135	62,6

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

[1] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. Ztschr. 7. 461. 1891. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 13. 46. 1893. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 13. 39. 1894.

Digitized by Google

109. Isocapronsäure.

a) Dampfspannungen. Von KAHLBAUM[1] wurden die Dampfspannungen an einem Präparat gemessen, das einen Siedepunkt von 199,7° hatte. Ein anderes Präparat hatte den Siedepunkt 200,7°, Schmelzpunkt — 35°. Die Substanz war wohl nach heutigen Anforderungen recht unrein.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
93,9°	10	125,3°	50	175,1°	350
106,8	20	141,3	100	189,0	550
120,6	40	165,3	250	199,7	760

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

110. Normale Heptylsäure.

a) Dampfspannungen. Auch diese Säure wurde von KAHLBAUM[2] untersucht. Der Siedepunkt war bei zwei Präparaten 221,0 bezw. 221,8°. Der Schmelzpunkt — 9,0°.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
113,2°	10	143,5°	50	195,2°	350
125,1	20	160,0	100	210,3	550
138,3	40	185,8	250	221,0	760

111 bis 113. Normale Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure.

Die folgenden drei Säuren wurden von KAHLBAUM[3] in geringem Druckintervall durchgemessen.

	111	112	113
	Normale Kaprylsäure	Normale Pelagonsäure	Kaprinsäure
t (C°)	P (mm)	P (mm)	P (mm)
90°	0,2	—	—
100	1,6	0,3	—
110	3,8	1,2	—
120	7,6	3,6	0,5
130	14,2	6,3	1,9
140	24,3	12,2	4,3
150	39,0	20,3	8,8
160	61,0	32,3	15,4
170	—	51,5	25,4
180	—	—	40,2
190	—	—	62,9
	Siedep. 237,5°	Siedepunkt 253,4°	Siedepunkt 268,4°
	Schmelzp. + 15,1°	Schmelzpunkt + 12,6°	Schmelzpunkt 31,3°

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 594. 1891. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, l. c. p. 593. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 42. 1894.

Digitized by Google

G. Halogenverbindungen der Fettreihe.

114. Chlormethyl.

a) Dampfspannungen. Diese wurden von Regnault und Vincent und Chappuis gemessen.

1. Regnault[1] stellte Chlormethyl her, indem er ein Gemisch von zwei Gewichtsteilen Seesalz, einem Teile Methylalkohol und drei Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhitzte. Das Gas ging durch eine schwache Kalilösung, dann durch eine Röhre mit Ätzkali und war vermutlich fast vollkommen rein. Die Beobachtungen lassen sich durch die Formel darstellen

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+30}$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden gemessen sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = 5{,}4884600 \quad , \qquad b = -2{,}7257704 \quad , \qquad \log\alpha = 9{,}9969750-10 \quad .$$

2. Vincent und Chappuis[2] haben die Spannungen von Chlormethyl im Cailletetschen Apparat viel weiter als Regnault untersucht, nämlich bis zur kritischen Temperatur 141,5°. Die Darstellung mit der Regnaultschen Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{\tau}$$

und mit den oben angeführten Konstanten von Regnault gibt nur bis 35°, soweit die Beobachtungen von Regnault reichen, gute Resultate; darüber hinaus werden die Abweichungen sehr groß. Im folgenden sind die Zahlen von Regnault und dann die Beobachtungen von Vincent und Chappuis angegeben, letztere zugleich mit der Berechnung mittels der Regnaultschen Konstanten und ihre Differenzen angegeben.

Regnault		Vincent und Chappuis			
t (Quecksilber-thermometer)	P (mm Hg)	t (C°)	P beob. (Atm.)	P ber. nach Regnault (Atm.)	Beob. — Ber. (Atm.)
− 30°	578,99	35°	7,50	7,48	+ 0,02
− 20	883,25	40	8,79	8,54	0,17
− 10	1309,61	50	11,20	11,12	0,08
0	1891,00	60	14,30	14,17	0,13
+ 10	2663,81	70	17,87	17,70	0,17
20	3666,95	80	22,15	21,70	0,25
30	4940,46	90	27,65	26,70	0,95
35	5691,08	100	33,90	32,03	1,90
		110	41,00	38,00	3,00
		120	49,50	44,66	5,20
		130	61,60	51,68	0,20
		140	70,60	59,30	11,50
		141	72,00	60,16	11,84

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe s.
Vakat.

115. Fluormethyl.

a) Dampfspannung. N. Collie[3] hat die Dampfspannungen von Methylfluorid bis zum kritischen Punkt untersucht und folgende Werte gefunden:

[1] V. Regnault, Rél. des exp. **2.** 594. — [2] G. Vincent und P. Chappuis, C. R. **100.** 1216. 1885. — [3] N. Collie, Journ. Chem. Soc. **55.** 110. 1889.

Digitized by Google

t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
− 5°	11365	20°	25621	44°	46010
0	14696	25	28840	44,9 =	47123 =
+ 5	17740	30	32756	krit. Temp.	krit. Druck
10	20091	35	36204		
15	23008	40	40496		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

116. Chloräthyl.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor von REGNAULT zwischen − 30 und + 100° und von SAJONTSCHEWSKI zwischen 110° und 182,6° (krit. Temp.).

1. REGNAULT[1] stellte diese Flüssigkeit in folgender Weise her. Absoluter Alkohol wurde mit der Hälfte seines Volumens von konzentrierter Chlorwasserstoffsäurelösung gemischt und in Eis mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Dann wurde das Gemisch eine Zeit sich selbst überlassen und darauf destilliert. Das entstehende Gas wurde der Reihe nach durch Wasser, dann durch Chlorcalcium gesendet und durch Abkühlung in einer Kältemischung kondensiert. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit konzentrierter kalter Schwefelsäure geschüttelt und dann wieder destilliert. Es wurden nur zwei Reihen von Beobachtungen angestellt, die durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+32} + c\,\beta^{t+32}$$

dargestellt wurden. Darin bedeutet P den Druck in Millimeter Hg und t die Temperatur in Celsiusgraden, am Luftthermometer gemessen. Die Konstanten haben folgende Werte:

$$a = 5{,}3517889 \qquad \log\alpha = 9{,}9972423-10$$
$$b = -\,3{,}2622870 \qquad \log\beta = 9{,}9797147-10$$
$$c = -\,0{,}0969484$$

2. SAJONTSCHEWSKI[2] bestimmte die Dampfspannung des Chloräthyls bis zur kritischen Temperatur. Über die Methode siehe p. 907. Über die Darstellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

REGNAULT				SAJOTSCHEWSKI	
t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (C°)	P (Atm.)
− 30°	110,24	40°	1619,58	110°	14,81
− 20	187,55	50	2579,40	120	17,35
− 10	302,09	60	3400,54	130	20,92
0	465,18	70	4405,03	140	25,27
+ 10	691,11	80	5614,11	150	30,22
20	996,23	90	7047,51	160	35,85
30	1398,99	100	8722,76	170	42,00
				182,6 = krit. Temp.	52,6 = krit. Druck

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. 2. 440. — [2] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. 3. 741. 1879.

Digitized by Google

117. Bromäthyl.

a) Dampfspannungen. REGNAULT[1] benutzte Bromäthyl, welches im Laboratorium von WÜRTZ hergestellt war und das alle Anzeichen von Reinheit bot. Näheres ist nicht angegeben. Er machte drei Reihen von Versuchen und stellte sie durch die Formel dar:

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+24} + c\,\beta^{t+24} \quad ,$$

worin P der Druck in Millimeter Hg, t die Temperatur in Celsiusgraden am Luftthermometer ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 5{,}2894363$	$\log\alpha = 9{,}9973769-10$
$b = -3{,}4977248$	$\log\beta = 9{,}9828164-10$
$c = -0{,}1214636$	

Der Verlauf der Dampfspannungen von 10 zu 10° ist folgender:

t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)
− 30°	32,18	30°	564,51	90°	3398,93
− 20	59,16	40	801,92	100	4312,32
− 10	101,54	50	1112,79	110	5394,01
0	165,57	60	1511,92	120	6658,00
+ 10	257,00	70	2015,06	130	8116,49
20	387,03	80	2138,57	140	9779,56

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

118. Jodäthyl.

a) Dampfspannung. REGNAULT[2] stellte sein Jodäthyl her, indem er Phosphorjodür mit absolutem Alkohol erhitzte, dann lange mit alkalischem Wasser schüttelte und über Chlorcalcium destillierte. Er stellte bloß eine Beobachtungsreihe an, die durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-8}$$

gut dargestellt wird. Darin ist P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden nach dem Luftthermometer gegeben und die Konstanten haben folgende Werte:

$$a = 8{,}5800247 \quad , \quad b = -2{,}7820651 \quad , \quad \log\alpha = 9{,}9966846-10 \quad .$$

Der Verlauf der Dampfspannungen von 10 zu 10° ist folgender:

t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)
0°	41,95	40°	251,73
10	62,20	50	364,00
20	110,02	60	512,25
30	169,07		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

119. Normales Jodpropyl.

a) Dampfspannungen. F. D. BROWN[3] bestimmte die Dampfspannungen von normalem Propyljodid bis zu 760 mm und stellte sie durch die Formel dar

$$P = a\,b^{\frac{t+7{,}5}{1+m(t+7{,}5)}} \quad ,$$

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 448. — [2] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 455. — [3] F. D. BROWN, Proc. Roy. Soc. **26.** 238. 1877.

Digitized by Google

wo P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$\log a = 1{,}1875207$, $\log b = 0{,}0259870$, $\log m = 7{,}6388070-10$.

Einige Dampfspannungen sind folgende:

t	P (mm)	t	P (mm)
62,37°	200	94,70°	600
73,51	300	99,83	700
81,95	400	102,68	760
88,84	500		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

120. Jodisopropyl.

a) Dampfspannung. F. D. BROWN[1] bestimmte die Spannkräfte des Isopropyljodids bis zu 760 mm und erhielt folgende Werte:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
50,50°	200	82,11°	600
61,33	300	87,13	700
69,77	400	89,89	760
76,44	500		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

121 bis 128. Chloräthane.

a) Dampfspannungen. Für eine Reihe von Chlorverbindungen hat STAEDEL[2] die Siedepunkte, die zu bestimmten Drucken gehören, gemessen. Über die Darstellung der Substanzen ist l. c. nichts enthalten. Die Zahlen sind nicht auf gleiche Temperaturintervalle, sondern auf gleiche Druckintervalle reduziert.

Folgendes sind die Resultate:

Nr.	121	122	123	124	125	126	127	128
Name der Subst.	Äthyliden-chlorid	Äthylen-chlorid	Acetyl-trichlorid	Isomeres Acetyl-trichlorid				Dreifach Chlor-kohlenstoff
Formel	CH_3 | $CHCl_2$	CH_2Cl | CH_2Cl	CH_3 | CCl_3	$CHCl_2$ | $CHCl_2$	CH_2Cl | CCl_3	$CHCl_2$ | $CHCl_2$	$CHCl_2$ | CCl_3	CCl_3 | CCl_3
P (mm)	t (C°)							
400	39,60°	64,73°	54,67°	92,75°	108,12°	124,10°	138,08°	—
500	45,37	71,05	61,25	99,68	115,67	131,93	146,00	—
600	50,69	76,63	66,60	105,58	121,93	138,16	152,70	—
700	55,02	81,47	71,54	110,70	127,48	143,83	158,51	—
760	57,69	84,07	74,08	113,72	130,49	146,78	161,73	—
800	59,38	85,74	75,77	115,59	132,46	148,64	163,81	186,60°
900	63,00	89,71	79,77	119,76	136,88	153,20	168,60	192,20
1000	66,30	93,39	83,34	123,62	141,04	157,23	172,86	196,78
1080	68,46	95,88	86,07	126,49	144,06	160,22	176,13	200,64

b) Spezifische Volumina. Vakant.

[1] F. D. BROWN, Proc. Roy. Soc. **26**. 238. 1877. — [2] W. STAEDEL, Chem. Ber. **15**. 2559. 1882; Beibl. **7**. 184.

Digitized by Google

129. Äthylenbromid.

a) Dampfspannung. REGNAULT[1] stellte Äthylenbromid her durch Einwirkung von Brom auf Äthylen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde durch Waschen mit einer schwach alkalischen Lösung gereinigt, dann über Chlorcalcium destilliert. Der Schmelzpunkt war $+ 9,53^0$. Die Flüssigkeit wurde in Eis zum Erstarren gebracht und zwischen Papier ausgedrückt. REGNAULT machte drei Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+28} + c\beta^{t+28}$$

darstellte, worin P der Druck in Millimeter Hg, t die Temperatur in Celsiusgraden, am Luftthermometer gemessen, ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 5,0188136$ | $\log \alpha = 9,9975516-10$

$b = -5,2389812$ | $\log \beta = 9,9712880-10$

$c = + 0,462589$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)
-25^0	1,55	70^0	98,36	160^0	1572,49
-20	1,73	80	144,02	170	1979,14
-10	2,48	90	206,58	180	2459,78
0	3,92	100	290,43	190	3020,83
$+10$	6,40	110	401,08	200	3668,36
20	10,57	120	544,06	210	4407,52
30	17,20	130	725,77	220	5242,61
40	27,49	140	953,00	230	6176,87
50	42,99	150	1232,83	240	7212,51
60	65,75				

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

130 und 131. Äthyliden- und Äthylenbromochlorid.

a) Dampfspannung. STAEDEL[2] hat für diese beiden Substanzen die Siedepunkte für verschiedene Drucke bestimmt. Das Äthylenbromochlorid gab

Nr.	130	131	
Name der Substanz	Äthyliden-bromochlorid	Äthylenbromochlorid aus C_2H_5Br	aus $C_2H_4Br_2$
Formel	CH_3 | $CHClBr$	CH_2Cl | CH_2Br	
P (mm)	t (C°)		
400	$63,63^0$	$85,53^0$	$87,02^0$
500	69,93	92,50	93,74
600	75,34	98,22	99,36
700	80,03	103,12	105,30
760	82,69	106,07	108,54
800	84,25	108,78	110,67
900	88,19	111,93	113,93
1000	21,68	115,74	117,95
1080	94,26	—	—

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. 2. 462. — [2] W. STAEDEL, Chem. Ber. 15. 2559. 1882; Beibl. 7. 184.

Digitized by Google

etwas verschiedene Resultate, je nachdem es aus C_2H_5Br oder aus $C_2H_4Br_2$ dargestellt war. Vorstehendes sind die Resultate nach Drucken geordnet:

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

132 und 133. Trimethylenbromid und Propylenbromid.

a) Die Dampfspannungen dieser beiden Körper wurden von KAHLBAUM und ARNDT[1] gemessen. Es ergab sich:

	Trimethylen-bromid	Propylen-bromid		Trimethylen-bromid	Propylen-bromid
P (mm)	t (C°)		P (mm)	t (C°)	
15	55,8°	37,3°	300	131,8°	109,6°
30	70,4	50,6	500	149,0	126,4
50	82,0	61,8	650	158,7	135,7
75	92,1	71,4	760	164,4	141,0
150	110,7	89,2			

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

134. Monochloressigsäure.

a) Dampfspannungen. Von KAHLBAUM[2] liegen einige Messungen nach der dynamischen Methode vor:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
70°	4,7	100°	23,6
80	7,8	110	39,2
90	13,3	115	50,0

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vakat.

135. Chloroform.

a) Dampfspannung. 1. Das Chloroform, das REGNAULT[3] benutzte, war über Chlorcalcium getrocknet, dann destilliert, und nur die mittlere Hälfte des Destillats wurde benutzt. Trotzdem ist die Substanz nach REGNAULTS eigener Meinung nicht ganz rein gewesen. Es wurden sechs Reihen von Beobachtungen gemacht, welche REGNAULT durch die Formel darstellte:

$$\log P = a + b\,\alpha^{t-20} + c\,\beta^{t-20} \quad .$$

Darin ist P der Druck in Millimeter Hg, t die am Luftthermometer gemessene Temperatur. Die Konstanten haben folgende Werte:

$$a = 5{,}2253893 \qquad \log\alpha = 9{,}9974144-10$$
$$b = -2{,}9531281 \qquad \log\beta = 9{,}9868176-10$$
$$c = -0{,}0668673$$

2. WÜLLNER und GROTRIAN[4] haben an einem käuflich bezogenen Chloroform einige Messungen angestellt.

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 626. 1898. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, Studien über Dampfspannkraftmessungen. Basel, B. Schwabe, 1893; Beibl. **18**. 12. 1894. — [3] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2**. 403. — [4] A. WÜLLNER und O. GROTRIAN, WIED. Ann. **11**. 564. 1880.

Digitized by Google

Der Verlauf der Dampfspannungen, wie sie von REGNAULT gemessen sind, ist folgender:

t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)	t (Luftthermometer)	P (mm Hg)
+ 20°	160,47	80°	1407,64	140°	6000,16
30	247,51	90	1865,22	150	7280,52
40	369,26	100	2428,54	160	8734,20
50	575,05	110	3110,99	165	9527,82
60	755,44	120	3925,74		
70	1042,11	130	4885,10		

b) Spezifisches Volumen und Dichte der gesättigten Dämpfe. Diese sind von WÜLLNER und GROTRIAN (oben Nr. 2) an ihrem nicht besonders gereinigten Präparat gemessen worden.

t	Spez. Volumen s in ccm pro 1 g	Dampfdichte l (Luft = 1)
58,18°	242,60	4,255
68,81	175,45	4,322
79,27	131,95	4,347
85,96	110,80	4,353
99,14	79,34	4,445

Eine Bestimmung rührt auch von G. BAUER[1] her. Er fand nach der p. 936 angegebenen Methode bei dem Drucke $P = 725,5$ mm (t = ca. 58), die Dichtigkeit δ des Dampfes (Wasser = 1 gesetzt) zu 0,004248.

136. Tetrachlorkohlenstoff.

a) Dampfspannung. Messungen über diese liegen vor von:

REGNAULT zwischen — 20 und + 190°
S. YOUNG „ — 20 „ + 283,15° (krit. Temp.).

1. REGNAULT[2] stellte den Tetrachlorkohlenstoff her, indem er Chlor auf Chlormethyl wirken ließ und den so entstehenden Dichloräther mit Chlor zusammen der Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetzte, bis die Reaktion beendet war. Die Analyse zeigte, daß der so entstandene Körper CCl_4 war und kein H mehr enthielt. Mit dieser Substanz machte er vier Reihen von Versuchen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+20} + c\,\beta^{t+20}$$

darstellte, worin P in Millimeter Hg den Druck, t in Celsiusgraden die Temperatur am Luftthermometer angibt. Die Konstanten haben folgende Werte:

$a = 12,0962331$ | $\log\alpha = 9,9997120-10$
$b = -9,1375180$ | $\log\beta = 9,9949780-10$
$c = -1,9674890$

2. SIDNEY YOUNG[3] hat die Dampfdrucke und spezifischen Volumina des CCl_4 bis zur kritischen Temperatur gemessen. Über die Methode, welche richtige Resultate gibt, obwohl bei hoher Temperatur Quecksilber von CCl_4 angegriffen

[1] G. BAUER, WIED. Ann. **55**. 206. 1895. — [2] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2**. 429. — [3] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59**. 911. 1891.

Digitized by Google

wird, ist die Arbeit selbst einzusehen. Die als rein bezogene Substanz wurde fraktioniert destilliert, bis ein vollkommen konstanter Siedepunkt erhalten wurde, der sich zu 76,75° bei 760 mm ergab. Er stimmt gut mit dem Werte von THORPE[1] 76,74° und liegt in der Mitte zwischen den sonstigen Bestimmungen. Die erhaltenen Werte von P weichen in dem gemeinschaftlichen Intervall nicht sehr von den Zahlen REGNAULTS ab. Die Beobachtungen wurden nach der BIOT-REGNAULTschen Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

berechnet, worin P in Millimeter Hg ausgedrückt ist und die Konstanten folgende Werte haben:

$$a = -1{,}50723 \qquad \log\beta = 0{,}00026855$$
$$b = 0{,}7162086 \qquad \log\gamma = 9{,}99597566-10$$
$$\log(-c) = 0{,}8375918$$

Der Verlauf der Spannungen von 10 zu 10° ist folgender:

t (Luft-thermometer)	REGNAULT P (mm Hg)	YOUNG P (mm Hg)	t (Luft-thermometer)	REGNAULT P (mm Hg)	YOUNG P (mm Hg)
− 20°	9,80	10,29	140°	3709,04	3725,1
− 10	18,47	18,89	150	4543,13	4559,6
0	32,95	33,08	160	5513,14	5524,6
+ 10	55,97	55,51	170	6634,37	6631,9
20	90,99	89,61	180	7923,55	7894,8
30	142,27	139,64	190	9399,02	9326,7
40	214,81	210,71	200	—	10943,0
50	314,38	308,09	210	—	12759,0
60	447,43	440,67	220	—	14793,0
70	621,15	613,8	230	—	17066,0
80	843,29	836,35	240	—	19596,0
90	1122,26	1117,0	250	—	22409,0
100	1467,09	1464,8	260	—	35532,0
110	1887,44	1889,4	270	—	28992,0
120	2393,67	2400,8	280	—	32825,0
130	2996,88	3009,1	283,15 = krit. Temp.	—	34180 = krit. Druck

b) Spezifisches Volumen der gesättigten Dämpfe. YOUNG (oben Nr. 2) hat nach seiner (oben p. 934) angegebenen Methode die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes von CCl_4 bis 280° bestimmt. Sie sind in folgender Tabelle enthalten:

t (C°)	s (ccm pro 1 g)	t (C°)	s (ccm pro 1 g)	t (C°)	s (ccm pro 1 g)
90°	125,4	160°	27,4	230°	8,12
100	97,5	170	21,8	240	6,83
110	76,7	180	19,05	250	5,70
120	61,2	190	16,00	260	4,66
130	49,4	200	13,48	270	3,69
140	40,3	210	11,38	280	2,78
150	33,1	220	9,62		

Eine Messung der Dichtigkeit rührt auch von G. BAUER[2] her. Er fand für den Druck $P = 712$ mm die Dichte δ (bezogen auf Wasser) $= 0{,}00520$.

[1] THORPE, Journ. Chem. Soc. 37. 59. 1880. — [2] G. BAUER, WIED. Ann. 55. 184. 1895.

Digitized by Google

H. Aromatische Körper.

137. Benzol.

a) Dampfspannungen. In großem Intervall liegen darüber Messungsreihen vor von:

REGNAULT	zwischen	-20	und	$+170^0$	
SAJONTSCHEWSKI	„	180	„	$280{,}6^0$	(krit. Temp.)
S. YOUNG	„	-10	„	$288{,}5^0$	(krit. Temp.)

Ferner sind noch in kleinem Intervall einige Messungen von NEUBECK, MANGOLD, KAHLBAUM und WORINGER ausgeführt.

1. REGNAULT[1] stellte sein Benzol her, indem er reine Benzoesäure mit dem Dreifachen ihres Gewichts an Kalk erhitzte, und reinigte es, indem er es mehrfach rektifizierte. In schmelzendem Eis erstarrte es vollständig. Er machte vier Versuchsreihen mit Benzol und stellte seine Resultate durch die Formel dar:

$$\log P = a + b\,\alpha^{t+24} + c\,\beta^{t+24} \quad ,$$

wo der Druck P in Millimeter Hg, die Temperatur t in Celsiusgraden nach dem Luftthermometer zu nehmen ist. Die Konstanten haben folgende Werte:

$a = 5{,}1309348$	$\log\alpha = 9{,}9974554-10$
$b = 4{,}1408748$	$\log\beta = 9{,}9802079-10$
$c = -0{,}3880000$	

2. SAJONTSCHEWSKI[2] bestimmte die Dampfspannungen von C_6H_6 nach der p. 907 angegebenen Methode bis zur kritischen Temperatur. Über die Darstellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben.

3. S. YOUNG[3] untersuchte die Dampfspannungen des Benzols bis zur kritischen Temperatur. Die Substanz war von RAMSAY und YOUNG[4] rein hergestellt und siedete bei $80{,}2^0$ ($B_0 = 760$ mm). Die Beobachtungen wurden durch die BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\,\alpha \;\; + c\,\beta$$

dargestellt, in welcher die Konstanten folgende Werte hatten:

$a = -8{,}518142$	$\log\alpha = 0{,}0001302029$
$b = 12{,}126708$	$\log\beta = 9{,}99588589-10$
$c = -2{,}184666$	

4. NEUBECK[5] hat nach der Methode von RAMSAY und YOUNG die Dampfspannungen von reinstem thiophenfreien Benzol, das einige Male umkristallisiert und mit metallischem Natrium behandelt war, in kleinem Temperaturintervall folgendermaßen bestimmt:

t	P (mm Hg)
$40{,}1^0$	174,9
53,2	303,5
64,1	450,1
72,9	605,6
79,9	760,4

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2.** 416. — [2] W. SAJONTSCHEWSKI, Beibl. **3.** 741. 1879. — [3] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **55.** 486. 1889. — [4] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **23.** 61. 1887. — [5] O. NEUBECK, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 657. 1887.

Digitized by Google

5. MANGOLD[1] hat nach der statischen Methode mit dem Apparat von SCHMIDT[2] Messungen an Benzol angestellt, welches von KAHLBAUM bezogen, fraktioniert destilliert und entwässert wurde. Der Siedepunkt war 80,1° ($B = 760,9$), der Schmelzpunkt 5,5°.

Die Beobachtungen wurden nach der BERTRANDschen Formel

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

dargestellt, wo

$$\log G = 7{,}204809 \quad , \quad \lambda = 63{,}7 \quad , \quad T = t + 273$$

war.

6. KAHLBAUM und WIRKNER[3] haben einige Beobachtungen angestellt, die einen ziemlich anderen Verlauf geben, als die von REGNAULT und YOUNG. Über die Reinheit, insbesondere die Abwesenheit von Thiophen, ist nichts angegeben.

7. WORINGER[4] hat nach der statischen Methode bis 760 mm gemessen und die Zahlen nach der DUPRÉschen Formel ausgeglichen.

Die Resultate der Messungen von REGNAULT, YOUNG, SAJONTSCHEWSKI MANGOLD, KAHLBAUM und WORINGER sind im folgenden zusammengestellt:

t (Luftthermometer)	REGNAULT P (mm Hg)	YOUNG P (mm Hg)	SAJONTSCHEWSKI P (Atm.)	MANGOLD P (mm)	KAHLBAUM P (mm)	WORINGER P (mm)
− 20°	5,79	—	—	—	—	—
− 10	12,92	14,97	—	—	—	—
0	25,31	26,54	—	27,2	—	26,63
10	45,25	45,19	—	45,3	44,8	45,68
20	75,65	74,13	—	76,1	75,0	75,21
30	120,24	117,45	—	120,2	118,0	119,34
40	183,62	180,20	—	183,5	183,4	183,19
50	271,37	286,30	—	272,1	272,0	272,89
60	390,10	388,51	—	393,0	393,0	395,60
70	547,42	548,16	—	554,2	546,5	559,49
80	751,86	755,0	—	764,6	750,0	778,64
90	1012,75	1008,0	—			
100	1340,05	1335,0	—			
110	1744,12	1739,0	—			
120	2235,44	2230,0	—			
130	2824,35	2821,0	—			
140	3520,73	3520	—			
150	4333,71	4335	—			
160	5271,43	5300	—			
170	6340,72	6386	—			
180	—	7617	11,02			
190	—	9045	13,02			
200	—	10650	15,34			
210	—	12453	18,10			
220	—	14521	21,35			
230	—	16825	24,98			
240	—	19352	29,12			
250	—	22782	33,65			
260	—	25329	38,25			
270	—	28852	43,30			
280	—	32782	—			
280,6		—	49,5 = krit. Druck			
288,5		36395 = krit. Druck				

[1] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) p. 1078. 1893. — [2] C. G. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. Chem. **7.** 433. 1891. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26.** 600. 1898. — [4] B. WORINGER, ibid. **34.** 257. 1900.

Digitized by Google

b) Spezifisches Volumen s und Molekularvolumen $\tilde{\omega}$ der gesättigten Dämpfe. YOUNG (oben Nr. 3) hat nach der oben (p. 934) angegebenen Methode die spezifischen Volumina von Benzol bestimmt. Dieselben sind in folgender Tabelle angegeben und zwar ist s in Kubikzentimeter pro Gramm Substanz und $\tilde{\omega}$, das Molekularvolumen, in Kubikzentimeter pro Grammmolekül verzeichnet.

t	Spezifisches Volumen s in ccm pro 1 g Substanz	Molekularvolumen $\tilde{\omega}$ in ccm pro 1 Grammmolekül (78 g)	t	Spezifisches Volumen s in ccm pro 1 g Substanz	Molekularvolumen $\tilde{\omega}$ in ccm pro 1 Grammmolekül (78 g)
80°	361,7	28600	200°	28,3	2195
90	280,0	21800	210	23,4	1850
100	213	16600	220	19,95	1552
110	165,4	12900	230	16,70	1302
120	132	10200	240	14,00	1091
130	105	8180	250	11,67	910
140	85	6630	260	9,61	750
150	69,5	5420	270	7,76	605
160	57,6	4490	280	6,01	469
170	47,8	3730	288,5 = krit. Temp.	2,82 = krit. Volumen	220 = krit. Molekularvolumen
180	40,1	3130			
190	33,5	2615			

138 bis 141. Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol

a) Dampfspannung. 1. S. YOUNG[1] hat die Dampfspannungen dieser vier Halogenderivate gemessen.

Fluorbenzol wurde nach der Methode von WALLACH und HÄUSSLER durch die Einwirkung von konzentrierter Fluorwasserstoffsäure auf Benzoldiazopiperidin hergestellt. Nach fraktionierter Destillation siedete das Produkt konstant bei 85,2°.

Chlor-Brom-Jodbenzol wurden rein von KAHLBAUM bezogen und wiederholt fraktioniert, bis sie ganz konstanten Siedepunkt zeigten. Die Beobachtungen wurden nach der BIOT-REGNAULTschen Formel

$$\log P = a + b\beta^\tau + c\gamma^\tau$$

berechnet, worin die Konstanten folgende Werte hatten:

Fluorbenzol:	Chlorbenzol:	Brombenzol:
$a = 3{,}193520$	$a = 2{,}392256$	$a = 6{,}481438$
$b = 0{,}850980$	$b = 1{,}317190$	$b = -4{,}284691$
$c = -2{,}723934$	$c = -2{,}523336$	$c = -1{,}443167$
$\log\beta = 0{,}000942654$	$\log\beta = 0{,}00075845$	$\log\beta = 9{,}99904908-10$
$\log\gamma = 9{,}99636976-10$	$\log\gamma = 9{,}99640773-10$	$\log\gamma = 9{,}99510535-10$
$\tau = t^0$	$\tau = t^0-30$	$\tau = t^0-80$

Jodbenzol:

$a = 3{,}259593$ $\quad\log\beta = 0{,}001421982$

$b = 0{,}412170$ $\quad\log\gamma = 9{,}99675426-10$

$c = -3{,}501503$ $\quad\tau = t^0-30$

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **55**. 486. 1889.

Digitized by Google

2. Brombenzol ist auch bis zu 1 Atm. von KAHLBAUM und v. WIRKNER[1] nach der dynamischen Methode untersucht worden.

Das Resultat der Messungen ist folgendes:

Nr.	138	139	140	141
t	Fluorbenzol P (mm)	Chlorbenzol P (mm)	Brombenzol P (mm)	Jodbenzol P (mm)
− 20°	6,15	—	—	—
− 10	11,61	—	—	—
0	20,92	2,56	—	—
10	36,11	4,86	—	—
20	59,93	8,83	—	—
30	95,94	15,35	5,67	1,48
40	148,56	25,68	10,00	2,73
50	223,16	41,46	16,92	4,83
60	326,02	64,78	27,54	8,24
70	464,30	94,22	43,31	13,57
80	645,98	144,84	66,01	21,64
90	879,78	208,35	97,80	33,50
100	1174,9	292,76	141,28	50,44
110	1541,3	402,72	199,25	74,04
120	1989,2	543,31	275,26	106,16
130	2529,5	720,08	378,02	128,96
140	3173,0	938,84	496,73	204,89
150	3931,4	1206,6	651,0	276,70
160	4816,7	1529,3	840,8	367,43
170	5841,6	1912,8	1071,6	480,4
180	7018,9	2367,2	1349,3	619,26
190	8368,5	2899,4	1679,9	787,88
200	9890,5	3518,3	2070,1	990,60
210	11617,0	4233,0	2327,0	1232,0
220	13561,0	5053,8	3057,8	1571,1
230	15745,0	5991,8	3670,2	1851,5
240	18190,0	7059,6	4372,5	2241,2
250	20924,4	8270,5	5173,0	2693,2
260	23977,0	9639,8	6080,8	3214,9
270	27384,0	11185,0	7104,8	3815,0
280	31182,0	12925,0	8254,9	4503,4
286,55 = krit. Temp.	33912 = krit. Druck			
360,5 = krit. Temp.		33960 = krit. Druck		

Die Messungen von KAHLBAUM an Brombenzol geben folgende Resultate:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
40,6°	10	109,5°	200
52,8	20	139,4	500
73,0	50	155,5	760
90,0	100		

b) Spezifisches Volumen s und Molekularvolumen $\tilde{\omega}$ der gesättigten Dämpfe. S. YOUNG[2] hat auch nach der oben p. 934 angegebenen Methode die spezifischen Volumina s der gesättigten Dämpfe (in Kubikzentimeter pro 1 g) und die Molekularvolumina $\tilde{\omega}$ derselben (in Kubikzentimeter pro 1 Grammmolekül) gemessen und folgende Resultate erhalten:

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. 26. 600. 1898. — [2] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 59. 125. 1891.

Digitized by Google

Fluorbenzol

t	s in ccm pro 1 g	$\tilde{\omega}$ in ccm pro Grammolekül	t	s in ccm pro 1 g	$\tilde{\omega}$ in ccm pro Grammolekül
80°	346	33200	190°	28,50	2740
90	260	25000	200	23,82	2290
100	197,6	19000	210	20,05	1928
110	152,9	14700	220	16,87	1622
120	119,6	11500	230	14,15	1361
130	94,4	9080	240	11,86	1140
140	75,5	7280	250	9,88	950
150	60,9	5860	260	8,12	781
160	50,1	4810	270	6,49	624
170	41,30	3970	280	4,90	471
180	34,22	3290			

Chlorbenzol

t	s in ccm pro 1 g	$\tilde{\omega}$ in ccm pro Grammolekül	t	s in ccm pro 1 g	$\tilde{\omega}$ in ccm pro Grammolekül
130°	292,5	32900	210°	55,47	6246
140	231,1	26000	220	46,38	5230
150	185,0	20800	230	39,20	4410
160	147,5	16600	240	33,24	3740
170	120	13500	250	28,18	3170
180	97,8	1100	260	23,91	2690
190	80,5	9050	270	20,27	2280
200	66,49	7480	280	17,24	1940

Brombenzol

t	s in ccm pro 1 g	$\tilde{\omega}$ in ccm pro Grammolekül
160°	189,8	29800
170	152,2	23900
180	123,6	19400
190	100,6	15800
200	82,80	13000
210	68,78	10800
220	56,36	8950
230	47,96	7550
240	40,19	6310
250	34,08	5350
260	29,11	4570
270	24,84	3900
280	21,02	3300

Jodbenzol

t	s in ccm pro 1 g	$\tilde{\omega}$ in ccm pro Grammolekül
190°	165,6	33800
200	136,2	27800
210	112,2	22900
220	93,1	19000
230	76,93	15700
240	64,19	13100
250	53,90	11000
260	45,33	9250
270	38,26	7810
280	32,44	6620

142. Toluol.

a) Dampfspannung. Für diese Substanz liegen Messungen von Naccari und Pagliani, von Neubeck, Mangold, Kahlbaum und Woringer vor.

1. Naccari und Pagliani[1] haben nach der dynamischen Methode die Dampfspannung des Toluols bestimmt. Über die Darstellung und Reinigung liegt (l. c.) keine Angabe vor. Die Resultate stellten sie durch die Formel dar:

$$\log P = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t \quad ,$$

worin P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden ausgedrückt sind und die Konstanten folgende Werte haben:

[1] A. Naccari u. S. Pagliani, Nuov. Cim. (3) **10.** 49. 1881; Beibl. **6.** 87.

Digitized by Google

$$a = 6,381604 \qquad \log \alpha = 9,9982175-10$$
$$\log(-b) = 0,7043350 \qquad \log \beta = 9,9874157-10$$
$$\log(-c) = 9,8181182-10$$

2. NEUBECK[1] behandelte ein über Natrium gereinigtes reinstes Toluol.

3. MANGOLD[2] benutzte zwei Toluolpräparate, welche fast identische Resultate gaben. Das eine war aus Paratoluidin nach einer von P. FRIEDLÄNDER angegebenen Methode hergestellt und zeigte vollständig gereinigt den Siedepunkt $110,5^0$ ($B = 760,9$). Das andere, auch aus p-Toluidin hergestellt, war von KAHLBAUM bezogen.

Die Beobachtungen wurden durch die BERTRANDsche Formel

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

dargestellt, worin die Konstanten die Werte haben:

$$\log G = 7,20292 \quad , \qquad \lambda = 69,2 \quad , \qquad T = t + 273 \quad .$$

4. KAHLBAUM[3] hat in Verbindung mit TÖNNIES die Dampfspannungen von Toluol bis zu 1 Atm. untersucht. Über die Reinheit des Präparats ist nichts an gegeben.

5. WORINGER[4] hat nach der statischen Methode gemessen und die Zahlen nach der DUPRÉschen Gleichung ausgeglichen. Über die Reinheit der Substanz liegen keine Angaben vor.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

NACCARI und PAGLIANI		NEUBECK		t	MANGOLD	WORINGER	KAHLBAUM	
t	P (mm)	t	P (mm)		P (mm)	P (mm)	t	P (mm)
54,44°	90,23	61,2°	144,8	0°	7,2	7,20	25,8°	30
60,84	112,8	81,2	306,2	10	13,0	13,02	36,3	50
70,77	143,3	93,4	451,3	20	22,5	22,53	45,2	75
80,47	209,5	102,6	603,7	30	37,4	37,46	62,0	150
116,71	296,1	110,8	760,5	40	59,9	60,16	80,9	300
501,1	410,1			50	92,8	93,53	96,5	500
769,0	101,89			60	139,5	141,25	105,3	650
912,0	110,76			70	204,1	207,72	110,4	760
				80	291,6	298,19		
				90	407,5	418,70		
				100	558,3	576,11		
				110	751,0	778,08		

b) Dichte gesättigter Dämpfe. v. HIRSCH[5] hat nach der Methode von YOUNG die spezifischen Volumina s und σ der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit eines Toluolpräparats untersucht, das wiederholt fraktioniert destilliert und getrocknet war. Der Siedepunkt war 118^0, das spezifische Gewicht bei 18^0 0,8665.

---

[1] O. NEUBECK, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 656. 1887. — [2] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102**. (IIa) 1071. 1893. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 615. 1898. — [4] B. WORINGER, ibid. **34**. 257. 1900. — [5] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. **69**. 456. 837. 1899.

Digitized by Google

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
190°	1,455	45,5	240°	1,629	20,8
200	1,488	38,5	250	1,684	17,5
210	1,520	33,3	260	1,742	15,1
220	1,553	28,6	270	1,805	13,2
230	1,587	25,0	280	1,873	11,8

143. Orthoxylol.

a) Dampfspannung. 1. NEUBECK[1] untersuchte die Dampfspannungen der drei Xylole, die er möglichst gereinigt hatte.

2. MANGOLD[2] arbeitete nach der statischen Methode und untersuchte Orthoxylol von KAHLBAUM, das fraktioniert destilliert und mit Natrium gereinigt wurde. Der Siedepunkt war 143,7°—143,9° ($B = 751,6$). Die Darstellung nach der BERTRANDschen Formel

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

ergab folgende Konstante:

$$\log G = 7{,}268958 \quad . \qquad \lambda = 76{,}3 \quad .$$

3. WORINGER[3] untersuchte ebenfalls nach der statischen Methode und glich seine Zahlen nach der DUPRÉschen Formel aus. Über die Reinheit der Substanz ist nichts angegeben (Laboratorium von LANDOLT). Die erhaltenen Resultate weichen stark von denen MANGOLDS ab.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

NEUBECK t (C°)	NEUBECK P (mm)	t (C°)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)
90,4°	147,2	0°	1,4	4,00
112,7	306,7	10	2,8	6,39
123,8	444	20	5,3	10,05
133,9	597,3	30	9,3	15,56
142,5	759,2	40	15,9	23,70
		50	26,1	35,53
		60	41,5	52,43
		70	63,9	76,16
		80	95,6	108,92
		90	139,6	153,48
		100	190,3	213,13
		110	278,4	291,71
		120	381,7	393,86
		130	514,2	524,63
		140	681,7	689,89
		145	780,5	787,35

b) Dichte gesättigter Dämpfe. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und der gesättigten Dämpfe wurden von v. HIRSCH[4] nach der Methode von YOUNG an einem Präparat von SCHUCHARDT gemessen, dessen Siedepunkt 141° war, dessen spezifisches Gewicht bei 18° 0,8790 betrug und das frei von den Isomeren war.

[1] O. NEUBECK, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 659. 1887. — [2] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) 1082. 1893. — [3] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. — [4] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. **69.** 456. 837. 1899.

Digitized by Google

Es ergab sich:

t (C⁰)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C⁰)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
190°	1,396	71,4	240°	1,524	35,7
200	1,418	62,5	250	1,560	29,4
210	1,441	52,6	260	1,600	25,0
220	1,466	47,6	270	1,642	21,7
230	1,493	41,7	280	1,686	19,2

144. Metaxylol.

a) Dampfspannung. 1. NEUBECK[1] untersuchte im kleinen Intervall möglichst gereinigtes Metaxylol.

2. MANGOLD[2] benutzte ein von KAHLBAUM bezogenes, fraktioniert destilliertes, zum Schluß über Natrium destilliertes Präparat, dessen Siedepunkt 138,7—139,0° ($B = 748,3$) war. In der BERTRANDschen Formel

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

waren

$$\log G = 7{,}261151 \quad , \qquad \lambda = 75{,}3 \quad .$$

3. WORINGER[3] untersuchte nach der statischen Methode und glich seine Zahlen nach der DUPRÉschen Formel aus. Die Arbeit wurde bei LANDOLT und JAHN ausgeführt, über die Reinheit der Substanz fehlen die Angaben.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

NEUBECK t (C⁰)	NEUBECK P (mm)	t (C⁰)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)
88,1°	148,2	0°	2,1	1,75
108,3	292,7	10	4,0	3,45
120,5	449,2	20	7,4	6,43
129,2	583,2	30	13,0	11,43
139,1	761,6	40	21,9	19,48
		50	31,4	31,94
		60	49,5	50,59
		70	75,7	77,62
		80	112,5	115,72
		90	163,2	168,05
		100	231,6	238,22
		110	321,8	330,83
		120	438,9	448,85
		130	588,4	598,59
		140	776,6	784,64

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe. Nach der Methode von YOUNG hat v. HIRSCH[4] die spezifischen Volumina σ und s an einem Präparat von SCHUCHARDT gemessen, das frei von den Isomeren war und den Siedepunkt 138°, das spezifische Gewicht 0,8667 bei 18° zeigte. Es ergab sich:

[1] O. NEUBECK, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 659. 1887. — [2] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) 1084. 1893. — [3] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. — [4] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. **69.** 456. 837. 1899.

Digitized by Google

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
190°	1,449	50,0	240°	1,590	26,3
200	1,475	44,5	250	1,626	23,3
210	1,501	38,5	260	1,667	20,8
220	1,529	33,3	270	1,709	18,5
230	1,557	29,4	280	1,754	16,7

145. Paraxylol.

a) Dampfspannung. 1. NEUBECK[1] untersuchte im kleinen Intervall möglichst gereinigtes Paraxylol.

2. MANGOLD[2] benutzte ein von KAHLBAUM bezogenes Präparat, das er wiederholt fraktioniert destillierte und reinigte. Der Siedepunkt war 138,0—138,2° ($B = 752,2$). In der BERTRANDschen Formel

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

waren

$$\log G = 7{,}232817 \quad , \qquad \lambda = 74{,}8 \quad .$$

3. WORINGER[3] untersuchte Paraxylol nach der statischen Methode. Über die Reindarstellung der Substanz, die in dem Laboratorium von LANDOLT untersucht wurde, fehlen Angaben. Die Zahlen wurden nach der DUPRÉschen Formel ausgeglichen. Die Zahlen von WORINGER und MANGOLD stimmen sehr schlecht überein, was offenbar an der verschiedenen Reinheit ihrer Substanzen liegt.

Die Resultate waren folgende:

NEUBECK t (C°)	NEUBECK P (mm)	t (C°)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)
86,9°	148,2	0°	—	8,29
106,9	295,6	10	—	11,52
119,2	444,1	20	—	16,35
129,6	599,6	30	—	23,52
107,1	737,1	40	—	34,00
138,4	759,2	50	32,6	49,22
		60	51,1	70,64
		70	77,8	100,76
		80	115,3	142,04
		90	166,8	197,48
		100	235,9	270,46
		110	327,0	364,33
		120	444,8	481,23
		130	595,0	624,93
		140	783,5	794,84

b) Spezifisches Volumen gesättigter Dämpfe. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes wurden von v. HIRSCH[4] nach der Methode von YOUNG an einem Präparat von SCHUCHARDT gemessen, das frei von den Isomeren war, und das den Siedepunkt 137°, Schmelzpunkt 13,0°, spezifisches Gewicht bei 18° 0,8620 zeigte. Es ergab sich:

[1] O. NEUBECK, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 659. 1887. — [2] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) 1085. 1893. — [3] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. — [4] R. v. HIRSCH, WIED. Ann. **69.** 456. 837. 1899.

Digitized by Google

t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g	t (C°)	Spez. Volumen σ der Flüssigkeit in ccm pro 1 g	Spez. Volumen s der ges. Dämpfe in ccm pro 1 g
190°	1,613	35,7	240°	1,739	24,4
200	1,634	33,3	250	1,779	22,2
210	1,658	31,8	260	1,825	19,6
220	1,684	28,6	270	1,873	17,5
230	1,710	26,3	280	1,923	16,1

146. Äthylbenzol.

a) Dampfspannungen. 1. MANGOLD[1] untersuchte ein Präparat, das von KAHLBAUM bezogen war, fraktioniert destilliert und gereinigt wurde. Der Siedepunkt war 135,7—135,9° ($B = 755,2$). Gemessen wurde nach der statischen Methode und die Beobachtungen wurden nach der Formel von BERTRAND

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

dargestellt, in welcher

$$\log G = 7,220577 \quad , \quad \lambda = 47,2$$

war.

2. WORINGER[2] untersuchte nach der statischen Methode und glich seine Resultate nach der DUPRÉschen Formel aus. Über die Reinheit seiner Substanz fehlen Angaben (Laboratorium von LANDOLT und JAHN). Die Zahlen von MANGOLD und WORINGER stimmen sehr schlecht überein, was jedenfalls an der verschiedenen Reinheit ihrer Substanzen liegt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

t (C°)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)	t (C°)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)
0°	—	5,89	80°	124,9	159,97
10	—	9,61	90	179,9	223,11
20	—	15,30	100	253,6	306,99
30	—	23,76	110	350,3	—
40	—	36,11	120	475,2	—
50	35,7	53,78	130	633,8	—
60	55,8	78,64	140	831,3	—
70	84,6	113,04			

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

147. Pseudocumol $(C_6H_3(CH_3)_3)_{1,3,4}$.

a) Dampfspannungen. WORINGER[3] hat im Laboratorium von LANDOLT ein Präparat untersucht, über dessen Reindarstellung l. c. die Angaben fehlen. Die Messungen geschahen nach der statischen Methode und die erhaltenen Zahlen wurden nach der DUPRÉschen Formel ausgeglichen. Es ergab sich:

[1] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) 1081. 1893. — [2] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. — [3] B. WORINGER, ibid. **34.** 257. 1900.

Digitized by Google

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	5,91	60°	28,31	120°	198,55
10	6,99	70	39,40	130	267,59
20	8,70	80	54,92	140	355,90
30	11,29	90	76,47	150	466,82
40	15,06	100	105,97	160	603,89
50	20,52	110	145,79	170	769,36

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

148. Propylbenzol.

a) Dampfspannungen. WORINGER[1] hat nach der statischen Methode ein Präparat untersucht, über dessen Reindarstellung l. c. die Angaben fehlen (Laboratorium von LANDOLT). Die erhaltenen Zahlen wurden nach der DUPRÉschen Formel ausgeglichen. Es ergab sich:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	6,27	60°	38,00	120°	290,98
10	7,72	70	54,38	130	389,61
20	10,03	80	77,64	140	511,89
30	13,56	90	110,05	150	659,11
40	18,83	100	154,39	155	752,60
50	26,62	110	213,58		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

149. Isopropylbenzol.

a) Dampfspannungen. 1. MANGOLD[2] benutzte ein von KAHLBAUM bezogenes, fraktioniert destilliertes und gereinigtes Präparat, dessen Siedepunkt 153,9—154,6° ($B = 744,1$) war. Es war also sehr unrein. In der BERTRAND-schen Formel

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$$

waren $\log G = 7,221678$, $\lambda = 77,6$.

2. WORINGER[3] untersuchte nach der statischen Methode und glich seine Zahlen nach der DUPRÉschen Formel aus. Über die Reinheit der Substanz fehlen Angaben (Laboratorium von LANDOLT). Die Zahlen von MANGOLD und WORINGER stimmen schlecht überein, was an der verschiedenen Reinheit ihrer Substanzen liegt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

t (C°)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)	t (C°)	MANGOLD P (mm)	WORINGER P (mm)
0°	—	6,47	80°	64,7	89,91
10	—	8,64	90	99,8	124,45
20	—	11,83	100	143,5	170,50
30	—	16,44	110	201,9	230,97
40	—	23,06	120	278,7	309,02
50	18,0	32,50	130	377,9	407,56
60	28,9	45,82	140	503,6	530,11
70	44,9	64,36	150	661,9	679,69

[1] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900. — [2] C. MANGOLD, Wien. Ber. **102.** (IIa) 1089. 1893. — [3] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 257. 1900.

Digitized by Google

Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

150. Cymol.

a) Dampfspannungen. WORINGER[1] hat im Laboratorium von LANDOLT ein Präparat untersucht, über deren Reindarstellung l. c. die Angaben fehlen. Er maß nach der statischen Methode und glich seine Zahlen nach der DUPRÉschen Formel aus. Es ergab sich:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	4,65	50°	15,14	100°	87,86
10	5,22	60	21,40	110	122,87
20	6,33	70	30,46	120	169,26
30	8,16	80	43,56	130	229,43
40	10,97	90	62,09	140	304,66

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

151. Isobutylbenzol.

a) Dampfspannungen. WORINGER[2] hat im Laboratorium von LANDOLT ein Präparat untersucht, über dessen Reinheit Angaben l. c. fehlen. Die Messungen geschahen nach der statischen Methode. Es ergab sich:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	2,55	60°	24,61	120	200,34
10	3,65	70	35,85	130	271,86
20	5,29	80	51,76	140	363,18
30	7,76	90	73,98	150	478,30
40	11,41	100	104,53		
50	16,79	110	145,73		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

152. Phenol.

a) Dampfspannungen. Messungen bis zu 1 Atm. haben KAHLBAUM und v. WIRKNER[3] angestellt.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
73,5°	10	113,7°	75	167,0°	500
85,8	20	131,0	150	176,0	650
99,8	40	151,0	300	181,4	760

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

153. Kresole.

a) Dampfspannungen. Für p- und m-Kresole wurden von KAHLBAUM[4] und TÖNNIES die Dampfspannungen bis zu 1 Atm. gemessen, für o-Kresol nur

[1] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 257. 1900. — [2] B. WORINGER, ibid. **34**. 257. 1900. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26**. 603. 1898. — [4] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26**. 619. 1898.

Digitized by Google

bis zu 50 mm. Das m-Kresol war sicher unrein. Das p-Kresol halten die Verfasser für rein. Die Resultate sind folgende:

	t (C°)				t (C°)		
P (mm)	p-Kresol	m-Kresol	o-Kresol	P (mm)	p-Kresol	m-Kresol	o-Kresol
10	88,6°	87,8°	77,6°	300	170,0°	169,6°	—
20	101,8	101,3	90,6	500	186,8	186,3	—
50	121,3	120,8	110,3	650	195,8	195,3	—
75	131,0	130,5	—	760	201,1	200,5	190,1°
150	149,0	149,0	—				

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

154. Benzoesäure.

a) Dampfspannungen. Messungen bis zu 1 Atm. haben KAHLBAUM und v. WIRKNER[1] angestellt.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
132,5°	10	178,5°	75	233,8°	500
146,5	20	196,5	150	242,9	650
161,9	40	217,0	300	249,0	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

155. Methylbenzoat.

a) Dampfspannungen. Messungen bis zu 1 Atm. hat KAHLBAUM[2] in Verbindung mit TESSE angestellt.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
77,3°	10	122,9°	75	182,8°	500
91,6	20	142,5	150	192,0	650
107,2	40	164,8	300	197,5	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

156. Dibenzylketon.

a) Dampfspannungen. Um eine Heizflüssigkeit für Bäder von hohem Siedepunkt und bequemer Anwendbarkeit zu haben, hat YOUNG[3] die Dampfspannungen des Dibenzylketons innerhalb einer Atmosphäre gemessen und Resultate erhalten, die durch die vereinfachte BIOTsche Formel

$$\log P = a + b\beta^{t-230}$$

dargestellt wurden, in welcher

$$a = 4{,}75779 \quad , \quad b = -2{,}981088 \quad , \quad \log\beta = 9{,}9980014-10$$

ist und die folgenden Werte gibt:

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. 26. 603. 1898. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 26. 612. 1898. — [3] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 59. 626. 1891.

Digitized by Google

t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
230°	59,80	270°	189,65	310°	495,2
240	81,45	280	245,20	320	613,2
250	109,35	290	313,3	330	752,0
260	144,90	300	396,4		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

157. Benzaldehyd.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen bis zu 1 Atm. vor von KAHLBAUM und v. WIRKNER[1]:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
62,0°	10	105,2°	75	162,3°	500
75,2	20	123,7	150	172,2	650
90,1	40	144,7	300	178,3	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

158. Acetophenon.

a) Dampfspannungen. Messungen bis zu 1 Atm. hat KAHLBAUM[2] in Verbindung mit TESSE angestellt.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
79,0°	10	125,2°	75	185,7°	500
93,4	20	145,1	150	195,7	650
109,4	40	167,6	300	201,5	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

159. Benzoylchlorid.

a) Dampfspannungen. Messungen bis zu 1 Atm. haben KAHLBAUM[3] und TESSE angestellt.

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
73,8°	10	119,9°	75	180,9°	500
88,2	20	139,7	150	191,0	650
103,9	40	162,5	300	197,1	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

160. Benzylalkohol.

a) Dampfspannung. Messungen bis zu 1 Atm. haben KAHLBAUM und v. WIRKNER angestellt[4]:

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 603. 1898. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26**. 612. 1898. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26**. 612. 1898. — [4] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26**. 603. 1898.

Digitized by Google

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
92,6°	10	133,9°	75	189,0°	500
105,3	20	152,1	150	198,9	650
119,6	40	172,6	300	205,0	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

I. Aromatische Stickstoffverbindungen.

161. Nitrobenzol.

a) Dampfspannungen. 1. NEUBECK[1] hat im kleinen Intervall Messungen an einer Substanz angestellt, die besonders rein war, worüber die Arbeit selbst nachzusehen ist.

2. KAHLBAUM und v. WIRKNER[2] haben einige Messungen nach der dynamischen Methode angestellt. Die Resultate sind folgende:

NEUBECK				KAHLBAUM			
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
150,7°	149,1	186,6°	438,9	85,4°	10	168,0°	250
158,4	196,6	200,1	603,7	99,1	20	189,0	400
173,2	287,7	208,2	759,8	120,2	50	199,5	600
				139,9	100	208,3	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

162. Nitrotoluole.

a) Dampfspannungen. 1. Messungen an allen drei Nitrotoluolen liegen nur von NEUBECK (l. c.) vor, der sehr reine Substanzen untersuchte.

2. KAHLBAUM mit TÖNNIES[3] und ARNDT haben p- und o-Nitrotoluol unterhalb einer Atmosphäre gemessen.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

NEUBECK					
o-Nitrotoluol		m-Nitrotoluol		p-Nitrotoluol	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
160,0°	142,1	171,0°	156,2	177,5°	155,3
186,1	307,2	194,0	311,8	201,0	299,8
197,7	446,5	207,8	455,4	213,0	446,8
208,7	594,3	218,8	605,2	235,0	611,4
219,8	761,4	223,5	762,0	239,0	760,0

KAHLBAUM					
P (mm)	t (C°)		P (mm)	t (C°)	
	p-Nitrotoluol	o-Nitrotoluol		p-Nitrotoluol	o-Nitrotoluol
10	105,6°	94,8°	150	176,6°	163,1°
20	120,3	109,6	300	201,2	186,1
50	143,8	131,7	550	224,8	207,9
75	155,2	142,3			

[1] O. NEUBECK, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 655. 1887. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26.** 603. 1898. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. **26.** 624. 1898.

Digitized by Google

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

163 und 164. Nitrometaxylol (1, 3, 4) und Amidometaxylol.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen nur von NEUBECK (l. c.) an sehr reinen Substanzen vor:

Nitrometaxylol				Amidometaxylol			
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
176°	126,6	218°	439,0	159,5°	148,2	205°	603,2
186	163,9	233	602,9	142	306,6	218	760,6
206	302,1	244	759,5	197	465,7		

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

165. Toluidine.

a) Dampfspannungen. 1. NEUBECK hat (l. c.) die drei Toluidine in sehr reinen Präparaten untersucht.

2. Für o-Toluidin wurden die Dampfspannungen von KAHLBAUM und TÖNNIES, für m-Toluidin von KAHLBAUM und ARNDT bis zu 1 Atm., für p-Toluidin bloß bis zu 35 mm Druck bestimmt.[1]

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

NEUBECK					
o-Toluidin		m-Toluidin		p-Toluidin	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
142,7°	150,6	149°	145,7	143,1°	140,5
163,2	290,2	170	301	168	304,1
178,4	462,3	184,5	446,3	178,4	437,4
186,9	599,1	192	587,8	192,6	605
198	731,1	201	731,2	201,5	760,4
199	760,4	203	759,1		

KAHLBAUM							
P (mm)	t (C°)			P (mm)	t (C°)		
	o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin		o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin
10	81,4°	85,3°	82,2°	300	166,2°	169,8°	—
20	94,9	98,5	95,6	500	183,9	187,5	—
50	115,1	118,7	—	650	193,2	196,8	—
75	125,4	129,0	—	760	199,7	203,3	200,4
150	144,9	148,5	—				

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

166. Dimethyltoluidine.

a) Dampfspannungen. KAHLBAUM und TÖNNIES[2] haben auch für o-Toluidin und p-Toluidin die Dimethylverbindungen untersucht.

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. 26. 620. 1898. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 26. 621. 1898.

Digitized by Google

P (mm)	t (C°)		P (mm)	t (C°)	
	Dimethyl-o-Toluidin	Dimethyl-p-Toluidin		Dimethyl-o-Toluidin	Dimethyl-p-Toluidin
10	66,2°	86,7°	300	151,7°	175,2°
20	79,7	100,4	500	169,5	193,7
50	100,4	121,8	650	179,2	204,0
75	110,4	132,3	760	184,8	209,5
150	129,6	152,7			

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

167. Benzonitril.

a) Dampfspannungen. Messungen bis zu 1 Atm. haben Kahlbaum und v. Wirkner[1] angestellt.

t	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
69,1°	10	113,7°	75	174,4°	500
83,0	20	132,8	150	184,8	650
98,5	40	155,3	300	190,6	760

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

168. Anilin.

a) Dampfspannung. Es liegen Messungen von Ramsay und Young, von Neubeck und von Kahlbaum vor.

1. Ramsay und Young[2] haben die Dampfspannungen von Anilin bis zu 1 Atm. nach der dynamischen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten:

t	P (mm)	t	P (mm)
150°	283,7	130°	677,15
160	387,0	185	771,5
170	515,6		

2. Neubeck[3] fand für ein durch fraktionierte Destillation gereinigtes Anilin folgende Dampfspannungen:

t	P (mm)	t	P (mm)
103,9°	156,1	173,9°	623,5
147,2	277,2	183,1	760,0
162,0	442,7		

3. Die Messungen von Kahlbaum[4] mit v. Wirkner und Tesse nach der dynamischen Methode bis zu 1 Atm. geben im Mittel folgende Resultate:

[1] G. W. A. Kahlbaum, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 603. 1898. — [2] W. Ramsay und S. Young, Trans. Chem. Soc. **48.** 640. 1885. — [3] O. Neubeck, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 655. 1887. — [4] G. W. A. Kahlbaum, ibid. **26.** 601. 1898.

Digitized by Google

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
69,15°	10	139,0°	200
82,7	20	168,75	500
102,2	50	183,8	760
119,6	100		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

169 bis 172. Methylanilin, Dimethylanilin, Äthylanilin, Diäthylanilin.

a) Dampfspannungen. Für diese vier Stoffe hat KAHLBAUM[1] in Verbindung mit TESSE Messungen angestellt. Über die Reinheit ist nichts angegeben. Die Resultate sind im folgenden nach Drucken geordnet angegeben:

P (mm)	t (C°)			
	Methylanilin	Dimethylanilin	Äthylanilin	Diäthylanilin
10	79,2°	73,1°	83,8°	91,9°
20	92,6	87,5	97,6	101,2
40	107,6	102,8	113,6	123,1
75	122,5	118,3	129,1	139,2
150	140,9	137,1	148,4	159,2
300	161,9	159,5	169,8	181,5
500	179,0	177,4	189,5	199,4
650	188,4	187,0	197,5	209,2
760	193,8	193,1	204,0	215,5

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

173. Chloraniline.

a) Dampfspannungen. Das o- und m-Chloranilin wurde von KAHLBAUM mit ARNDT[2] bis zu 1 Atm. untersucht:

P (mm)	t (C°)		P (mm)	t (C°)	
	o-Chloranilin	m-Chloranilin		o-Chloranilin	m-Chloranilin
5	75,2°	92,7°	150	151,2	170,2°
10	84,8	102,0	300	173,6	193,1
20	99,2	116,8	500	192,0	211,9
40	115,2	133,2	650	202,5	222,2
75	131,4	149,9	760	208,8	228,5

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

K. Andere organische Substanzen.

174. Zitronenöl.

a) Dampfspannung. REGNAULT[3] fand bei Zitronenöl, ebenso wie bei Terpentinöl, daß es von selbst, sobald es unter höherem als Atmosphärendruck siedet, Veränderungen erleidet, die eine Bestimmung der Dampfspannung kaum

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. 26. 605. 1898. — [2] G. W. A. KAHLBAUM, ibid. 26. 627. 1898. — [3] V. REGNAULT, Rél. des exp. 2. 502.

Digitized by Google

möglich machen. Eine Versuchsreihe, die aber nur bis ca. 174° genau ist, ist folgende:

t (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)
98,99°	69,80	147,35°	357,04	201,60°	1439,68
115,90	129,39	155,51	449,20	223,30	2328,04
124,85	178,31	165,08	576,70	239,70	4374,42
137,00	263,40	174,25	748,67		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

175. Terpentinöl.

a) Dampfspannung. REGNAULT[1], der das reinste Terpentinöl des Handels anwendete und es noch mehrfacher Destillation unterwarf, fand, daß das Terpentinöl sich bei höheren Temperaturen und Drucken von selbst verändert, so daß die Messungen bei Drucken über $1^1/_2$ Atm. ganz verschieden ausfallen. Aus den Beobachtungen bis zum normalen Siedepunkt (ca. 160°) hat REGNAULT die Formel abgeleitet

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t \quad ,$$

wo in P in Millimeter Hg, t in Celsiusgraden des Quecksilberthermometers gerechnet sind und die Konstanten folgende Werte haben:

$a = 4{,}2647889$	$\log\alpha = 9{,}9966890-10$
$b = -4{,}67749$	$\log\beta = 9{,}9868328-10$
$c = 0{,}7286714$	

Der Verlauf der Dampfspannungen, die über 160° sehr unsicher sind, ist folgender:

t (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)	*t* (Quecksilberthermometer)	*P* (mm Hg)
0°	2,07	70°	40,64	140°	464,02
10	2,94	80	61,30	150	605,20
20	4,45	90	90,61	160	775,05
30	6,87	100	131,11	170	975,42
40	10,80	110	185,62	180	1207,92
50	16,98	120	257,21	190	1473,24
60	26,46	130	348,98	200	1771,47

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

176. Naphthalin.

a) Dampfspannung. Messungen der Dampfspannung über festem Naphthalin sind von ALLEN[2] angestellt worden. Sie ergaben folgendes:

t (C°)	*P* (mm)	*t* (C°)	*P* (mm)	*t* (C°)	*P* (mm)
0°	0,022	50°	0,81	100°	18,5
10	0,047	60	1,83	110	27,3
20	0,080	70	3,95	120	40,2
30	0,135	80	7,4	130	61,9
40	0,32	90	12,6		

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

[1] V. REGNAULT, Rél. des exp. **2**. 487. — [2] R. W. ALLEN, Journ. Chem. Soc. **77**. 400. 1900.

Digitized by Google

177. Chlornaphthalin.

a) Dampfspannung. Messungen an α-Chlornaphthalin sind von KAHLBAUM und ARNDT[1] angestellt worden. Es ergab sich:

P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)
1,5	85,3°	50	159,3°	400	230,8°
5	104,8	75	171,4	600	248,6
10	118,6	100	180,4	760	259,3
25	140,3	200	204,2		

b) Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.
Vakat.

178. Bromnaphthalin.

a) Dampfspannung. 1. RAMSAY und YOUNG[2] haben rein dargestelltes Bromnaphthalin untersucht.

2. KAHLBAUM und ARNDT[3] haben ebenfalls einige Messungen an α-Bromnaphthalin angestellt.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

RAMSAY und YOUNG				KAHLBAUM			
t	P (mm)	t	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
215°	158,85	260°	487,35	93,3°	1,5	198,8°	100
220	181,75	270	608,75	117,5	5	223,8	200
230	235,95	280	752,95	134,0	10	251,8	400
240	303,35	281	768,7	157,2	25	269,8	600
250	386,35			177,1	50	281,1	760
				189,6	75		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

179. Chinolin.

a) Dampfspannung. S. YOUNG[4] bestimmte die Dampfspannungen des Chinolins, das er rein bezogen und durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt hatte. Siedepunkt 237,8° (B_0 = 760 mm). Die Resultate wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$$

dargestellt, worin die Konstanten die Werte haben:

$a = 0{,}787142$	$\log\beta = 0{,}00047375$
$b = 2{,}510713$	$\log\gamma = 9{,}99682426-10$
$c = -2{,}806455$	$\tau = t^0 - 80$

[1] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 627. 1895. — [2] W. RAMSAY und S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **48**. 640. 1885. — [3] G. W. A. KAHLBAUM, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 627. 1898. — [4] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **55**. 483. 1881.

Digitized by Google

Folgendes sind die Dampfspannungen:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
80°	3,10	140°	45,49	200°	303,4
90	5,21	150	65,31	210	394,2
100	8,48	160	91,90	220	505,7
110	13,42	170	126,9	230	641,3
120	20,66	180	172,4	240	804,6
130	31,02	190	230,4		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

180. Glycerol.

a) Dampfspannung. RICHARDSON[1], der mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG arbeitete, untersuchte Glycerol, das im Vakuum destilliert war. Es wurde der Teil genommen, der konstant siedete. Ob er frei von Wasser war, wurde nicht geprüft. Die Resultate sind folgende:

	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
118,45°	0,23	171,05°	12,69	220,3°	100,81
130,8	1,89	183,25	20,46	229,5	137,95
141,04	2,58	195,30	34,36	241,8	201,22
151,99	4,08	210,3	45,61	250,3	281,87
161,25	6,52	211,5	65,61	260,4	385,32

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

181. Kohlenoxysulfid.

a) Dampfspannungen. ILOSVAY[2] hat im CAILLETETschen Apparat Kohlenoxysulfid verflüssigt und fand folgende zusammengehörige Werte der Temperatur t in Celsiusgraden und der Dampfspannungen P in Atmosphären, welche letztere aber wohl mit Vorsicht zu benutzen sind.

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
0°	12,5	17,0°	21,5	69,0°	65,0
3,8	15,0	39,8	49,0	74,6	74,0
10,7	17,5	41,2	45,0	85,0	80,0
12,0	19,6	63,0	59,0		

Die kritische Temperatur ist ungefähr $\vartheta = 105^0$. Das flüssige Kohlenoxysulfid ist farblos, leicht beweglich, löst Schwefel und mischt sich mit Alkohol und Äther, aber nicht mit Wasser und Glyzerin. Wenn der Druck nachläßt, wird es fest.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

[1] O. W. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. **49**. 764. 1886. — [2] M. ILOSVAY, Bull. Soc. Chim. **37**. 294. 1882.

Digitized by Google

182. Methylsalicylat.

a) Dampfspannung. RAMSAY und YOUNG[1] fanden für rein dargestelltes Methylsalicylat folgende Dampfspannungen:

t (C°)	P (mm Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
175°	215,1	210°	557,5
180	249,35	220	710,2
190	330,85	224	779,85
200	432,35		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vakat.

183. Nickelkohlenoxyd (Nickeltetrakarbonyl) $Ni(CO)_4$.

a) Dampfspannungen. MITTASCH[2] hat die Dampfspannungen des Nickelkohlenoxyds nach der dynamischen Methode gemessen.

Es ergaben sich folgende Werte:

t	P (mm)	t	P (mm)
2,05°	133,1	24,26°	349,7
7,56	170,5	29,52	444,2
15,27	238,2	34,29	532,6
20,20	294,3	39,97	647,2

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vakat.

184. Kampfer.

Für diesen festen Körper hat ALLEN[3] die Dampfspannungen gemessen:

t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)
0°	0,06	30°	0,26	60°	2,55
10	0,10	40	0,60	70	4,60
20	0,15	50	1,30	80	9,15

[1] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **48**. 640. 1885. — [2] A. MITTASCH, Ztschr. f. phys. Chem. **40**. 1. 1902. — [3] R. W. ALLEN, Journ. Chem. Soc. **77**. 413. 1904.

Digitized by Google

Verdampfungswärme.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

A. Allgemeines.

1. Der Übergang aus dem flüssigen (bezw. festen) Zustand in den dampfförmigen erfordert stets eine Zufuhr einer gewissen Wärmemenge. Als Verdampfungswärme r bezeichnet man diejenige Zahl von (kleinen) Kalorien, welche nötig ist, um 1 g Flüssigkeit von der Temperatur t^0 unter dem zugehörigen Dampfdruck P in Dampf von derselben Temperatur und demselben Druck zu verwandeln.

Da bei der Verdampfung einer Flüssigkeit unter einem beliebigen, aber konstanten äußeren Drucke P stets von der Flüssigkeit eine positive äußere Arbeit geleistet wird, insofern sich bei dem Übergange der Flüssigkeit in Dampfform ihr Volumen vergrößert und daher der Druck P zurückgeschoben wird, so wird die Verdampfungswärme (bei dem Drucke P) zum Teil zur Leistung dieser äußeren Arbeit verbraucht, zum Teil zur Überwindung der inneren Energie der Flüssigkeit. Man bezeichnet auch den letzteren Betrag als die innere Verdampfungswärme der Substanz r_i und zuweilen den zur Leistung äußerer Arbeit verwendeten Betrag der Verdampfungswärme als die äußere r_e. Es ist dann

$$r = r_i + r_e \quad .$$

Die Größe der äußeren Verdampfungswärme läßt sich aber leicht angeben. Ist das Volumen von 1 g der Substanz in Dampfform $= s$ ccm, und in flüssiger Form $= \sigma$ ccm, so ist die äußere Arbeit bei der Verdampfung $= P(s - \sigma)$. Es ist folglich, wenn das J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet, und wenn beide Teile der ganzen Verdampfungswärme in Kalorien ausgedrückt werden:

$$r_e = \frac{P(s - \sigma)}{J} \quad ,$$

und daher:

$$r = r_i + \frac{P}{J}(s - \sigma) \quad .$$

Die Größe r_i gibt an, wie viel Energie 1 g Dampf mehr enthält als 1 g Flüssigkeit von demselben Drucke und derselben Temperatur, sie ist aber sonst wenig von Bedeutung. Die ganze Verdampfungswärme r selbst läßt sich nach der mechanischen Wärmetheorie (s. oben p. 644) ausdrücken durch:

$$r = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT}(s - \sigma) \quad .$$

Es folgt daraus, daß die innere Verdampfungswärme sich ausdrücken läßt (p. 646) durch

$$r_i = \left(T \frac{dP}{dT} - P\right) \frac{(s - \sigma)}{J}$$

oder auch durch

$$r_i = T^2 \frac{(s - \sigma)}{J} \frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right) \quad .$$

Digitized by Google

Die Verdampfungswärme r, sowie auch ihre beiden Teile r_e und r_i sind Funktionen der Temperatur, bei welcher die Verdampfung stattfindet, sie sind also auch verschieden, je nach der Größe des Dampfdruckes, da diese von der Temperatur abhängt.

Mit wachsender Temperatur wird die Verdampfungswärme stets kleiner. Bei der kritischen Temperatur ist sie theoretisch gleich null, weil dort Flüssigkeit und Dampf identisch sind.

2. Außer dieser Größe r spielt aber, weil sie gewöhnlich sich direkt aus den Versuchen ergibt, noch eine Rolle die Gesamtwärme λ einer Substanz (bei der Temperatur t^0 und dem Drucke P). Es ist das diejenige Wärmemenge, welche man 1 g der Flüssigkeit zuführen muß, um sie von der Temperatur 0^0 an auf t^0 zu erwärmen und in Dampf von der Temperatur t^0 zu verwandeln. Ist also c die spezifische Wärme der Flüssigkeit (eine Funktion von t), so ist

$$\lambda = r + \int_0^t c\, dt \quad .$$

Wenn umgekehrt 1 g Dampf von der Temperatur t sich kondensiert zu einer Flüssigkeit von derselben Temperatur t, so wird dadurch eine Wärmemenge erzeugt, also frei, welche gleich r ist. Und wenn der Dampf von der Temperatur t sich kondensiert zu einer Flüssigkeit von der Temperatur 0, so wird die Gesamtwärme λ frei. Gerade der letztere Fall wird häufig bei Experimenten realisiert.

Besonders häufig sind die Größen r und λ für die normale Siedetemperatur der Substanzen, also bei dem Drucke einer Atmosphäre bestimmt worden. Wir werden diese Größen immer als normale Verdampfungs- bezw. Gesamtwärme bezeichnen. Die Verdampfungswärme beim Atmosphärendruck soll immer mit L bezeichnet werden. Ferner sind oft die beiden Größen bei der Temperatur 0^0 bestimmt worden. Diese werden mit r_0 und λ_0 bezeichnet werden.

3. Die experimentelle Ermittelung der Verdampfungswärme war naturgemäß zuerst für den Wasserdampf wichtig, und zwar für Wasserdampf unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck. Die ersten Versuche darüber wurden von BLACK[1], WATT, RUMFORD, URE, ferner auch von LAVOISIER und LAPLACE, von GAY-LUSSAC und von CLÉMENT und DÉSORMES[2] angestellt, genauere und eingehendere von DESPREZ[3] und BRIX[4], welche letzteren für die Gesamtwärme λ von Wasser unter Atmosphärendruck die Zahl 640 fanden.

Was die weitere Frage betrifft, wie sich die Verdampfungswärme bezw. die Gesamtwärme ändert, wenn Wasserdampf nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei einem anderen höheren Drucke, also auch höherer Temperatur, in Dampf übergeführt wird, oder mit anderen Worten, in welcher Weise r und λ von der Temperatur t abängen, so glaubte WATT (l. c.) sie dahin beantworten zu können, daß λ konstant, unabhängig von der Temperatur ist, während SOUTHERN und CREIGHTON[5] sich dahin aussprachen, daß im Gegenteil r konstant sei. Versuche von CLÉMENT und DÉSORMES[6] schienen die Ansicht von WATT zu bestätigen, welche auch von den Ingenieuren allgemein adoptiert wurde. Aus der obigen Gleichung zwischen λ und r folgt allgemein

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{dr}{dt} + c \quad .$$

---

[1] s. die vorzügliche Einleitung von V. REGNAULT, Expériences **1.** 635. Die Quellen sind: J. BLACK, Lectures on the Elements of chemistry **1.** J. WATT in Robinson Mechanical Philosophy 1781. B. RUMFORD in Biot traité de physique **4.** 710. A. URE, Phil. Trans. 1818. p. 385. — [2] s. V. REGNAULT, ibid. p. 640. — [3] B. DESPREZ, Ann. chim. phys. (2) **24.** 323. 1823. — [4] PH. W. BRIX, POGG. Ann. **55.** 341. 1842. — [5] J. SOUTHERN u. CREIGHTON in Robinson Mechanical Philosophy **2.** 160. 1803. — [6] CLÉMENT u. DÉSORMES in Thénard Traité de Chem. **1.** 78. 1819.

Digitized by Google

B. Verdampfungswärme des Wassers.

4. REGNAULT[1] veröffentlichte im Jahre 1845 sehr ausgedehnte und sorgfältige Versuche über die Verdampfungswärme r und die Gesamtwärme λ des Wassers. Sein Apparat war ein sehr komplizierter, aus vielen Teilen bestehender. Der Dampf wurde in einem Dampfkessel erzeugt und konnte durch einen Regulator in den einen oder anderen von zwei Apparaten geschickt werden, die aus Kugeln und Schlangenrohren bestanden und in je einem Kalorimetergefäß sich befanden. Die kondensierte Menge Dampf wurde aus den Kugeln abgelassen und direkt gewogen. Der ganze Apparat, Kessel und Kalorimeter, stand mit einem Reservoir in Verbindung, in welchem Luft komprimiert wurde, so daß in dem ganzen System ein beliebig hoher, veränderlicher und meßbarer Druck herrschte. Die Methode lieferte direkt die Gesamtwärme λ und REGNAULT bestimmte durch eine große Zahl von Versuchen zunächst die Gesamtwärme λ des Wassers bei Atmosphärendruck zu $\lambda = 636{,}67$ Cal. Dann untersuchte er die Gesamtwärme bei höheren Drucken bis zu 13,6 Atm. (entsprechend einer Temperatur von 194,4°), und bei niederem Drucke bis zu 170,9 mm (entsprechend der Temperatur 63,02°). Weniger genaue Versuche machte er bis zu dem Drucke von 4,5 mm, entsprechend der Temperatur (— 0,2°). Einige so gefundene Werte von λ sind folgende:

t (Luftthermometer)	λ	t (Luftthermometer)	λ
63,02°	625,5	171,6°	655 5
100	636,7	194,4	665,4
144,3	649,7		

Die Gesamtheit die Resultate faßte er in die Formel zusammen:

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,t \quad ,$$

welche ergibt, bei

Temperatur t	Gesamtwärme λ	Temperatur t	Gesamtwärme λ
0°	601,3	150°	652,2
50	621,7	200	667,5
100	637,0	230	676,6

Dabei ist als Kalorie diejenige Wärmemenge angenommen, welche 1 g Wasser von 15° um 1° in der Temperatur erhöht.

Man ersieht daraus, daß die WATTsche Behauptung, nach welcher der Faktor von t gleich null wäre, unrichtig ist.

5. Da die Gesamtwärme λ und die Verdampfungswärme r in der Weise zusammenhängen, daß

$$\lambda = r + \int_0^t c\,dt$$

ist, wo c die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist, so kann man zunächst für die spezifische Wärme des Wassers den Wert 1 annehmen und braucht also von λ bloß t abzuziehen, um für jede Temperatur r zu erhalten. Indes ist c nicht konstant und seine Abhängigkeit von der Temperatur ist erst allmählich genauer bestimmt worden. Die Abhängigkeit des c von der Temperatur, wie sie REGNAULT gegeben hatte, ist:

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2 \quad ,$$

[1] V. REGNAULT, Expériences 1. 635. 1845.

Digitized by Google

woraus

$$\int_0^t c\,dt = t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3$$

folgt, ist sicher unrichtig, da ja, wie man jetzt weiß, die spezifische Wärme des Wassers in der Nähe von 30^0 ein Minimum hat. Die Formel mit vier Gliedern, die REGNAULT danach für r gab:

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3 \quad ,$$

ist daher für die Genauigkeit der Werte zu übertrieben und sie läßt sich übrigens auch, wie CLAUSIUS[1] gezeigt hat, ebensogut durch die Formel ersetzen:

$$r = 607 - 0{,}708\,t \quad .$$

Jedenfalls ergab sich aus den Beobachtungen mit Sicherheit, daß r nicht konstant ist, sondern mit wachsender Temperatur kleiner wird, pro Grad ungefähr um $0{,}1\,^0/_0$.

6. Die REGNAULTsche Darstellung seiner Beobachtungsresultate über λ durch seine Formel wird übrigens nicht der Genauigkeit seiner Messungen vollkommen gerecht und ebenso, wenn man die REGNAULTschen Werte von $\int_0^t c\,dt$ annimmt, die nur zwischen 0^0 und 100^0 anzweifelbar sind, auch seine Formel für r. Verschiedentlich hat man versucht, die Beobachtungen genauer durch eine Formel darzustellen.

So gibt WINKELMANN[2] die Formeln:

$$\lambda = 589{,}5 + 0{,}7028\,t - 0{,}0031947\,t^2 + 0{,}000008447\,t^3 \quad ,$$

$$r = 589{,}5 - 0{,}2972\,t - 0{,}0032147\,t^2 + 0{,}000008147\,t^3 \quad .$$

Für die Temperatur 0^0 geben diese Formeln für r 589,5 statt der REGNAULTschen 606,5, eine Differenz von ca. $3\,^0/_0$.

EKHOLM[3] hat ebenfalls die Beobachtungen von REGNAULT über Wasser ausführlich diskutiert und findet für die Gesamtwärme des Wassers in REGNAULTschen Kalorien

$$\lambda = 604{,}18 + 0{,}3360\,t + 0{,}000136\,t^2 \quad ,$$

während in mittleren Kalorien, von denen eine = 1,00358 REGNAULTschen ist,

$$\lambda = 602{,}02 + 0{,}3348\,t - 0{,}000135\,t^2$$

wird.

STARKWEATHER[4] berechnete die Beobachtungen von REGNAULT für λ gesondert oberhalb 100^0 und unterhalb 100^0, wobei er die 15^0 Kalorie annahm. Er fand so

$$\text{oberhalb } 100^0 \quad \lambda = 603{,}2 + 0{,}356\,t - 0{,}00021\,t^2 \quad ,$$

$$\text{unterhalb } 100^0 \quad \lambda = 598{,}9 + 0{,}442\,t - 0{,}00064\,t^2 \quad .$$

Man ersieht daraus, daß der Wert von λ für 0^0 sich um ca. $1\,^0/_0$ verschieden ergibt, je nachdem man ihn aus den Zahlen oberhalb 100^0 oder unterhalb 100^0 berechnet und dasselbe gilt für die Verdampfungswärme r bei 0^0.

7. Es war daher von Wichtigkeit, den Wert der Verdampfungswärme r bei 0^0 direkt zu bestimmen.

---

[1] R. CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie **1.** 137. — [2] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **9.** 208. 358. 1880. — [3] EKHOLM, Bihang till Handlingar Svensk. Akad. **15.** Afd. I. Nr. 6. 1889; Beibl. **14.** 1082. — [4] G. W. STARKWEATHER, Am. Journ. of Sciences (4) **7.** 13. 1899.

Digitized by Google

Das hat zunächst DIETERICI[1] getan. Er ließ Wasser unter niederem Drucke direkt aus einem Eiskalorimeter verdampfen, und fand die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° $r_0 = 596{,}73$, während sich aus der REGNAULTschen Formel 606,7, aus der WINKELMANNschen 589,5 ergibt. Dabei ist die DIETERICIsche Zahl angegeben in mittleren Kalorien ($^1/_{100}$ der Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 0 auf 100° bringt), während, wie erwähnt, die REGNAULTsche Kalorie diejenige ist, welche 1 g Wasser von 15° um einen Grad erhöht. Da jedoch die mittlere Kalorie nach den neuesten Bestimmungen nur um $^3/_{10}$ Promille kleiner ist, als die 15° Kalorie[2], so ändert sich nur die vierte Ziffer um 1 bis 2 Einheiten und die Abweichung von 1 % gegen die von REGNAULT berechnete Zahl bleibt bestehen.

Das Eiskalorimeter wurde auch von SVENSSON[3] zur Bestimmung von Verdampfungswärmen einiger Flüssigkeiten benutzt.

Er setzte

$$1 \text{ mittlere (BUNSENsche) Kalorie} = 1{,}00358 \text{ REGNAULT Kalorien}$$

und erhielt bei 0° für

$$\text{Wasser } r_0 = 599{,}92 \text{ mittlere Kalorie} \quad .$$

Da die mittlere Kalorie aber nicht gleich 1,00358, sondern gleich 0,9997 REGNAULTschen Kalorien ist, so entspricht die obige Zahl 599,74 REGNAULTschen Kalorien.

8. Der REGNAULTsche Wert der Gesamtwärme für den normalen Siedepunkt 636,7 cal/g hat einen hohen Grad von Genauigkeit. Die von anderen Beobachtern nach ähnlichen Methoden angestellten Beobachtungen (FAVRE und SILBERMANN[4], ANDREWS[5], BERTHELOT[6], HARTOG und HARKER[7], HARKER[8]) sind an Genauigkeit mit denen von REGNAULT nicht gleichwertig. Nur die nach derselben Methode ausgeführten Messungen von LOUGUININE[9] sind sehr genau und ergaben für die Gesamtwärme den Wert $\lambda = 636{,}19$ bei 100,02°, welcher bis auf ca. 1 Promille mit dem REGNAULTschen übereinstimmt. Die Verdampfungswärme bei 100° beträgt, da die mittlere Kalorie nur um 0,3 Promille von der 15 Grad Kalorie abweicht, fast genau um 100 Kalorien weniger als λ, also

$$L = 536{,}7 \quad (\text{bei } 100^0) \quad .$$

Für andere Temperaturen, zwischen 0 und 100°, hat GRIFFITHS[10] eine sehr sorgfältige, mit allen Vorsichtsmaßregeln und Korrektionen durchgeführte Bestimmung der Verdampfungswärme des Wassers publiziert, wobei er die unten zu erwähnende Methode der elektrischen Heizung benutzte.

Er findet für die 15° Kalorie und das Stickstoffthermometer

$$\text{bei } 40{,}15^0 \quad r = 572{,}60 \quad , \qquad \text{bei } 30{,}00^0 \quad r = 578{,}70 \quad .$$

Aus diesen Zahlen und denen von DIETERICI bei 0°, sowie denen von REGNAULT zwischen 63 und 100° schließt er, daß

$$r = 596{,}73 - 0{,}6010\, t$$

zu setzen sei.[11]

---

1 C. DIETERICI, WIED. Ann. **37**. 494. 1885. — 2 U. BEHN, DRUDES Ann. **16**. 653. 1905. — 3 A. SVENSSON, Öfvers Svensk. Vet. Forhandl. **52**. 535. 1895; Beibl. **20**. 356. 1896. — 4 P. A. FAVRE u. J. T. SILBERMANN, Ann. chim. phys. **37**. 406. 1859. — 5 TH. ANDREWS, Journ. Chem. Soc. **1**. 27. 1849. — 6 D. BERTHELOT, C. R. **85**. 646. 1877. — 7 HARTOG u. HARKER, Mem. and Proc. Manchester Soc. **4**. 37. 1893. — 8 HARKER, ibid. **10**. 38. 1896. — 9 W. LOUGUININE, Ann. chim. phys. **7**. 251. 1896. — 10 E. H. GRIFFITHS, Phil. Trans. London **186** A. 261. 1895. — 11 Siehe auch J. AMES, Congrès de physique **1**. 208. Paris 1900.

Digitized by Google

C. Methoden und Apparate zur Messung der Verdampfungswärme und Gesamtwärme.

9. Die verschiedenen Methoden, um die Gesamtwärme oder die Verdampfungswärme von Flüssigkeiten zu untersuchen, lassen sich zunächst einteilen nach der Art der Kalorimeter, oder allgemeiner nach der Art, wie die Wärme gemessen wird. Es werden angewendet Wasserkalorimeter, Eiskalorimeter, Dampfkalorimeter. Ferner kann man die zur Verdampfung nötige Wärmemenge auch durch elektrische Heizung erzeugen und auf elektrischem Wege messen. Es bleibt dann noch immer das Gewicht des durch die Wärmemenge erzeugten Dampfes oder umgekehrt das Gewicht des Dampfes, der bei der Kondensation die Wärme abgegeben hat, zu messen. Das kann entweder mit der Wage geschehen oder indirekt, indem man das Volumen des erzeugten oder kondensierten Dampfes mißt. Die Einrichtungen der Apparate werden natürlich komplizierter, wenn man die Verdampfungswärme oder Gesamtwärme für verschiedene Temperaturen messen will oder nur für eine. Diejenigen Methoden, welche direkt die Gesamtwärme messen, brauchen, um daraus die Verdampfungswärme abzuleiten, noch immer weitere Messungen, welche die spezifische Wärme der Flüssigkeit oder auch die gesamte Flüssigkeitswärme $\int c\,dt$ — das Integral von der Kalorimetertemperatur bis zur Verdampfungstemperatur erstreckt — zu bestimmen gestatten, oder sie müssen zwei Versuche mit verschiedenen Flüssigkeitsmengen kombinieren.

10. REGNAULT[1] benutzte ganz ähnliche Apparate, wie er sie zur Bestimmung der Gesamtwärme des Wassers angewendet hatte, nur in kleineren Dimensionen zur Bestimmung der Gesamtwärme einer Reihe weiterer Substanzen, sowohl bei normaler Siedetemperatur, als auch bei höheren und tieferen Temperaturen. Die Einrichtungen bestanden also auch hier im wesentlichen in einem Kessel, in dem der Dampf erzeugt wurde, und in einem Schlangenrohre, das in einem Kalorimeter lag, in dem der Dampf kondensiert und zu einer Flüssigkeit von 0° verdichtet wurde und in einen Druckapparat, durch welchen die Siedetemperatur in weiten Grenzen geändert werden konnte. Bei manchen Versuchen wurde statt der erzeugten Wärmemenge bei der Kondensation umgekehrt die verbrauchte Wärmemenge bei der Verdampfung gemessen. REGNAULT hat seine Beobachtungen über die Gesamtwärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln dargestellt, die in bezug auf die Temperatur linear oder quadratisch sind. Wird also

$$\lambda = A + Bt + Ct^2$$

gesetzt, so sind im folgenden die Werte von A, B, C und die Grenzen angegeben, innerhalb deren die Beobachtungen liegen.

Substanz	A	B	C	Grenzen der Beobachtung
Schwefelkohlenstoff . .	90,0	+ 0,14601	− 0,0004123	0° bis 140°
Äther	94,00	+ 0,4500	− 0,00055556	0 „ 120
Benzol	109,0	+ 0,24429	− 0,0001315	0 „ 210
Chloroform	67,00	+ 0,1375	—	0 „ 160
Tetrachlorkohlenstoff . .	52,00	+ 0,14625	− 0,000172	0 „ 160
Aceton	140,5	+ 0,36644	− 0,000516	0 „ 140

Die Versuche mit Terpentinöl gaben nicht gut übereinstimmende Resultate. Einige Werte sind

$$\lambda = 139{,}55 \text{ bei } 159^0 \quad , \quad \lambda = 109{,}40 \text{ bei } 92{,}2^0 \quad .$$

[1] V. REGNAULT, Expériences 2. 761. 1862.


Digitized by Google

Dagegen zeigten die Gesamtwärmen für Alkohol merkwürdige, aber sichere Schwankungen. Die Werte von λ nehmen erst rasch zu, bleiben dann zwischen 50 und 90° nahezu konstant und nehmen dann wieder zu, wie folgende Zahlen beweisen:

t	λ	t	λ	t	λ
0°	236,5	60°	265,0	120°	272,5
10	244,4	70	265,2	130	276,0
20	252,0	80	265,2	140	280,5
30	258,0	90	266,0	150	285,3
40	262,0	100	267,3		
50	264,0	110	269,6		

Da Regnault auch für diese Substanzen die spezifische Wärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen hatte, so konnte er aus λ die Verdampfungswärme berechnen. Er fand so für

Schwefelkohlenstoff . . $r = 90{,}00 - 0{,}08922\,t - 0{,}0004938\,t^2$
Äther . . . . $r = 94{,}00 - 0{,}07900\,t - 0{,}0008514\,t^2$
Chloroform . . . . . $r = 67{,}00 - 0{,}09485\,t - 0{,}00005072\,t^2$
Tetrachlorkohlenstoff . . $r = 52{,}00 - 0{,}05173\,t - 0{,}0002626\,t^2$
Aceton . . . . $r = 140{,}5 - 0{,}13999\,t - 0{,}0009125\,t^2$

Übrigens hat auch für diese Flüssigkeiten Winkelmann[1] gezeigt, daß Regnault in der Darstellung seiner Beobachtungen über λ und r nicht die größte Genauigkeit erzielt hat, und hat selbst folgende Formeln sowohl für λ wie für r berechnet, welche sich den Beobachtungen von Regnault besser anschließen.

$$\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 \quad .$$

Substanz	A	B	C	D
Äther	93,50	+ 0,42083	− 0,0002083	—
Aceton	139,9	+ 0,23356	+ 0,00055358	—
Chloroform	67	+ 0,14716	− 0,0000937	—
Tetrachlorkohlenstoff . .	51,90	+ 0,17862	− 0,0009599	+ 0,000003733
Schwefelkohlenstoff . . .	89,5	+ 0,16993	− 0,0010161	+ 0,9000034245

$$r = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3 \quad .$$

Substanz	α	β	γ	δ
Äther	93,50	− 0,1082	− 0,0005038	—
Aceton	139,9	− 0,27287	+ 0,0001571	—
Chloroform	67	− 0,08519	− 0,0001444	—
Tetrachlorkohlenstoff . .	51,90	− 0,01931	− 0,0010505	+ 0,000003733
Schwefelkohlenstoff . . .	89,50	− 0,06530	− 0,0010976	+ 0,0000034245

11. Wenn es sich nur darum handelt, die Gesamtwärme oder die Verdampfungswärme beim normalen Siedepunkt allein zu finden, so kann die Versuchsanordnung sehr vereinfacht werden. Solche Bestimmungen der Verdampfungswärme beim normalen Siedepunkt sind erstens an sich am wichtigsten, zweitens wurden sie oft angestellt zur Prüfung der Troutonschen Regel, nach welcher das Produkt aus dem Molekulargewicht μ, der Verdampfungswärme beim Siedepunkte L, dividiert durch die absolute Temperatur des Siedepunktes T, also $\mu L/T$ konstant sein sollte. Für eine Reihe von Substanzen hat Regnault[2] nur die Gesamtwärme bei normaler Siedetemperatur λ_1 bestimmt. Er konstruierte dazu

[1] A. Winkelmann, Wied. Ann. 9. 208. 358. 1880. — [2] V. Regnault, Exp. 2. 907.

Digitized by Google

einen sehr einfachen Apparat, bestehend aus einer Retorte, in der die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, und an deren Hals sich ein Schlangenrohr anschließt, das in dem Kalorimeter liegt. Mit diesem Apparat ließen sich in raschen Versuchen die Gesamtwärmen bestimmen. Die Resultate dieser Messungen waren

Amylalkohol	$\lambda_1 = 211,78$	Brom	$\lambda_1 = 50,95$
Terpentinöl	$\lambda_1 = 139,15$	Zinnchlorid, $SnCl_4$	$\lambda_1 = 46,84$
Zitronenöl	$\lambda_1 = 160,49$	Arsenchlorür, $AsCl_3$	$\lambda_1 = 69,74$
Petroleum	$\lambda_1 = 149,87$	Phosphorchlorür, PCl_3	$\lambda_1 = 67,24$
Chloräthyl	$\lambda_1 = 97,70$	Äthylacetat	$\lambda_1 = 154,49$
Jodäthyl	$\lambda_1 = 58,95$		

Da REGNAULT die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten nicht gemessen hatte, konnte er die Verdampfungswärmen L daraus nicht berechnen.

12. Einen ähnlichen Apparat hatte vor REGNAULT schon BRIX[1] konstruiert, bei dem er die Retorte so formte und anbrachte, daß etwaige Flüssigkeit, welche sich in ihr schon vor dem Kalorimeter kondensiert hatte, nicht in das Kalorimeter gelangen konnte. Mit einem diesem ähnlichen Apparat hat ANDREWS[2] einige Verdampfungswärmen bei Atmosphärendruck L bestimmt:

Brom	$L = 45,60$	Äthylalkohol	$L = 202,4$	Methylacetat	$L = 110,2$
Phosphorchlorür	$L = 51,42$	Jodmethyl	$L = 46,07$	Äthylacetat	$L = 92,68$
Zinnchlorid	$L = 30,53$	Jodäthyl	$L = 46,87$	Äthyloxalat	$L = 72,72$
Wasser	$L = 535,9$	Methylformiat	$L = 117,1$		
Schwefelkohlenstoff	$L = 86,67$	Äthylformiat	$L = 105,3$		

PERSON[3] bestimmte auf dieselbe Weise für Schwefel $r = 362$ ($t = 316^0$), für Quecksilber $L = 62$ ($t = 350^0$).

13. Einen sehr sorgfältig durchkonstruierten Apparat dieser Art hat LOUGUININE[4] bei seinen ausführlichen Messsungen angewendet, die sich auf viele organische Körper erstreckten. Die Dämpfe der Substanzen ließ er sich im Kalorimeter kondensieren, wodurch er zunächst die Gesamtwärme λ bestimmt. Um die Verdampfungswärme L beim Siedepunkt zu bestimmen, muß die Wärme abgezogen werden, welche die Flüssigkeit abgibt vom Siedepunkt bis zur Kalorimetertemperatur. Zu dem Zwecke bestimmte er noch die mittlere spezifische Wärme an den untersuchten Stoffen selbst. Auf Reinigung und Trocknung der Substanzen wurde die größte Sorgfalt verwendet.

Diese Messungen hatten unter anderem auch wesentlich den Zweck, die TROUTONsche Regel, daß $\mu L/T =$ const ist, zu prüfen. In der folgenden Zusammenstellung der Resultate von LOUGUININE bedeutet L die Verdampfungswärme beim Siedepunkt, t ist der normale Siedepunkt in Celsiusgraden, und es sind die Werte von $\mu L/T$ mit hinzugefügt (μ ist das Molekulargewicht).

1. Alkohole.

	Siedepunkt t	Verdampfungswärme L	$\frac{\mu L}{T}$
Äthylalkohol	78,20°	201,47	26,39
Normaler Propylalkohol	96,1	163,58	26,59
Isopropylalkohol	82,04	157,51	26,46
Normaler Butylalkohol	117,02	137,87	26,16
Isobutylalkohol	107,53	134,34	26,12
Gärungsamylalkohol	130,11	115,57	25,23
Aktiver Amylalkohol	129,0	113,66	24,88
Amylenhydrat (Tertiärer Alkohol)	101,81	106.08	24,91
Allylalkohol	96,69	163,29	25,63
Äthylenglykol	—	194,49	25,64
Benzylalkohol	—	101,44	22,96

[1] PH. W. BRIX, POGG. Ann. **55.** 341. 1892. — [2] TH. ANDREWS, POGG. Ann. **75.** 501. 1848. — [3] C. C. PERSON, C. R. **17.** 495. 1843. — [4] W. LOUGUININE, Ann. chim. phys. (7) **7.** 231. 1896; **13.** 289. 1898; Ztschr. f. Instrumentenk. **16.** 129. 1896.

Digitized by Google

2. Acetone.

	Siedepunkt t	Verdampfungswärme L	$\frac{\mu L}{T}$
Methyläthylaceton	78,68°	103,77	21,25
Methylisopropylaceton	92,40	89,87	21,15
Diäthylaceton	101,08	90,90	20,90
Methylbutylaceton	127,37	82,35	20,57
Dipropylaceton	143,52	75,73	20,73
Methylhexylaceton	172,92	74,17	21,29
Mesityloxyd	128,39	85,74	20,93
Benzaldehyd	—	89,23	20,93

3. Ester zweibasischer Säuren.

	Siedepunkt t	Verdampfungswärme L	$\frac{\mu L}{T}$
Diäthyloxalsäureester	185,19°	68,77	21,91
Diäthylkohlensäureester	125,74	73,06	21,62
Dimethylkohlensäure	89,70	88,21	21,85
Acetal	102,91	118	20,78

4. Kohlenwasserstoffe.

	Siedepunkt t	Verdampfungswärme L	$\frac{\mu L}{T}$
Dekan	159,86°	60,06	19,70
Oktan	125,30	114	20,28
Benzol (thiophenfrei)	—	92,97	20,53

5. Andere organische Substanzen.[1]

	Siedepunkt t	Verdampfungswärme L	$\frac{\mu L}{T}$
Anilin	184,24°	104,32	21,22
Orthotoluidin	198,92	95,085	21,55
Methylanilin	194,36	95,07	21,76
Dimethylanilin	192,68	80,69	20,96
Dimethylorthotoluidin	183,90	70,22	20,76
Dichloressigsäure	194,40	79,1	21,66
Propionsäure	141,05	91,44	16,34
Methyläthylacetoxim	151,85	115,69	23,69
Anisol	153,53	81,39	20,61
Butyronitril	117,40	114,88	20,33
Nitrobenzol	210,60	81,40	20,70

In einer weiteren Arbeit[2] bestimmte er noch folgende Werte:

	Siedepunkt t	$\frac{\mu L}{T}$		Siedepunkt t	$\frac{\mu L}{T}$
Acetonitril	81,54°	19,74	Piperidin	105,76°	19,95
Propionitril	97,16	19,97	Acetophenon	203,7	19,44
Cupronitril	156,48	19,89	Metakresol	201,64	22,86
Benzonitril	190,81	19,47	Essigsäure	119,2	13,74
Pyridin	115,51	20,12			

[1] W. Louguinine, Ann. chim. phys. (7) **27**. 195. 1902. — [2] W. Louguinine, Arch. de Genève **9**. 5. 1900.

Digitized by Google

14. Eine wesentliche Vereinfachung der Apparate dieser Art zum Teil auf Kosten der Genauigkeit der Messungen, rührt von BERTHELOT her. BERTHELOTS[1] Apparat macht die latente Wärme wie die Verdampfungswärme bei normaler Siedetemperatur zu einer leicht meßbaren Größe. In einer Glasflasche wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und die Dämpfe gehen durch eine, den Boden der Flasche durchsetzende, eingeschmolzene Röhre in ein Schlangenrohr, welches in dem Kalorimeter liegt. Durch einen Ringbrenner wird die Flasche mit ihrer Flüssigkeit erhitzt und durch geeigneten Schutz die Strahlung des Brenners vom Kalorimeter abgehalten. Verdampfungsgefäß und Kalorimeterschlange sind also hier verbunden. Auf diese Weise bestimmte BERTHELOT zum Teil allein, zum Teil mit OGIER, für eine Anzahl von Flüssigkeiten die normale Verdampfungswärme. Diese Bestimmungen und einige frühere, sowie auch diejenigen von OGIER allein sind folgende:

Salpetersäureanhydrid[2]	$L = 44,81$	Äthylenoxyd[8]	$L = 38,64$
Aldehyd[3]	$L = 136,36$	Methylal[9]	$L = 89,86$
Amylen[3]	$L = 75,00$	Methylenchlorid[9]	$L = 75,24$
Wässerige Salpetersäure[4]	$L = 115,08$	Äthylidenchlorid[9]	$L = 67,02$
Essigsäureanhydrid[4]	$L = 66,1$	Ameisensäure[9]	$L = 103,7$
Wasser[4]	$L = 636,2$	Methylformiat[9]	$L = 115,2$
Chloral[4]	$L = 54,10$	Äthylformiat[9]	$L = 100,7$
Äthylbromid[5]	$L = 61,65$	Wässerige Salpetersäure[10]	$L = 115,08$
Äthylenbromid[5]	$L = 43,78$	Untersalpetersäure[10]	$L = 93,47$
Amylbromid[5]	$L = 48,34$	Essigsäure[10]	$L = 84,9$
Amylchlorid[5]	$L = 56,34$	Brom[10]	$L = 43,69$
Amyljodid[5]	$L = 47,47$	Schwefelchlorid[11]	$L = 49,37$
Diamylen[6]	$L = 49,36$	Pyrosulfurylchlorür[12]	$L = 61,2$
Schwefelsäureanhydrid[7]	$L = 147,35$	Chlorsulfonsäure[12]	$L = 109,9$

15. SCHIFF[13] benutzte einen ganz ähnlichen Apparat wie BERTHELOT, um die Kondensationswärme der Substanzen bei normalem Drucke in einem Wasserkalorimeter zu messen, wobei er namentlich die vorzeitige Kondensation der Dämpfe vermied. Er stellte mit diesem Apparat eine Untersuchung über eine große Zahl von Substanzen zwischen dem Barometerstand 760,5 und 765,4 bei ihren normalen Siedetemperaturen an. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Verdampfungswärme L bei normaler Siedetemperatur.

	Ester-					
	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat	Valerat
Methyl	—	93,95	84,15	77,25	75,5	69,95
Äthyl	92,15	83,05	77,1	71,5	69,2	64,65
Propyl	85,25	77,3	71,5	66,2	63,9	61,2
Isobutyl	77,0	66,9	66,0	61,9	59,95	57,85
Isoamyl	71,65	66,35	63,05	59,4	57,65	56,2

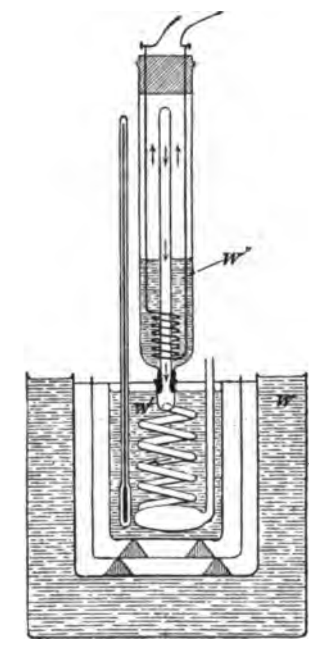
Aromatische Stoffe.

	Benzol	Tuluol	Äthylbenzol	Metaxylol	Propylbenzol	Mesitylen	Pseudocumol	Cymol
$L =$	93,45	83,55	76,4	78,25	71,75	71,75	72,8	66,3

[1] M. BERTHELOT, C. R. **85.** 646. 1877. — [2] M. BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) **6.** 145. 1875. — [3] M. BERTHELOT, C. R. **82.** 118. 122. 1876. — [4] M. BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) **12.** 529. 1877. — [5] M. BERTHELOT, C. R. **88.** 52. 1879. — [6] M. BERTHELOT, ibid. **89.** 119. 1879. — [7] M. BERTHELOT, ibid. **90.** 1510. 1880. — [8] M. BERTHELOT, ibid. **93.** 118. 1881. — [9] M. BERTHELOT u. OGIER, ibid. **92.** 669. 769. 1881. — [10] M. BERTHELOT u. OGIER, Ann. chim. phys. (5) **30.** 382. 400. 410. 1883. — [11] OGIER, C. R. **92.** 922. 1881. — [12] OGIER, ibid. **96.** 646. 1883. — [13] SCHIFF, LIEB. Ann. **234.** 338. 1886.

Digitized by Google

16. Um einige Fehler des BERTHELOTschen Apparats zu beseitigen (nämlich Überhitzung der Dämpfe) hat KAHLENBRRG[1] den Apparat umgeändert, indem er elektrische Heizung anwendete. Die Anordnung ist aus Figur 191 zu erkennen. Die Flüssigkeit *W''* befindet sich in dem reagensglasförmigen Verdampfungsgefäß und wird mittels einer Drahtspirale, deren Zuleitungsdrähte durch den Propfen gehen, und die von diesem gehalten wird, erwärmt. Die Dämpfe gehen durch das eingesteckte Glasrohr von oben nach unten, immer umspielt von den Dämpfen selbst, und treten dann in das Kondensationsschlangenrohr, welches sich in dem Kalorimeter *W W'* befindet.



Figur 191.

Der Verfasser fand so beim Siedepunkte ($B = 733-748$) für 1 g Substanz von

Äthylalkohol	$L = 203{,}05$
Benzol	$L = 93{,}55$
Wasser	$L = 535{,}7$
Äthyljodid	$L = 46{,}0$
Äthylformiat	$L = 98{,}9$
Äthylacetat.	$L = 90{,}9$
Pyridin (Siedepunkt 116—117,5°)	$L = 101{,}4$
„ (Siedepunkt 114°) . . .	$L = 104$
Acetonitril (Siedepunkt 81°) . .	$L = 180{,}8$
Benzonitril	$L = 87{,}7$
Ferner[2] von:	
Amylamin (Siedepunkt 95°) . .	$L = 98{,}75$
Dipropylamin (Siedep. 108—108,5°)	$L = 75{,}69$
Diisobutylamin (Siedepunkt 134,5°)	$L = 65{,}85$
Valeronitril (Siedep. 128—130°)	$L = 95{,}95$
N-Pikolin (Siedepunkt 129°) . .	$L = 90{,}75$

Mit dem KAHLENBERGchen Apparat haben auch MABERY und GOLDSTEIN[3] für eine Reihe von Körpern Verdampfungswärmen bestimmt und zwar für die Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} bis C_8H_{18} und C_6H_{12} bis C_8H_{16}. Die Verdampfungswärmen liegen zwischen 87,3 und 71,1 und nehmen mit wachsendem Molekulargewicht rasch ab.

17. Das Eiskalorimeter wurde zuerst von DIETERICI[4] benutzt, um die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° zu bestimmen (s. oben Nr. 7).

18. In derselben Weise benutzte H. JAHN[5] das Eiskalorimeter, indem er für eine Reihe von organischen Substanzen die Verdampfungswärme bei 0° dadurch bestimmte, daß er sie aus einem Eiskalorimeter durch erniedrigten Druck verdampfen ließ. Seine Zahlen sind folgende:

Methylalkohol	$r_0 = 292{,}22$	Äthylformiat .	$r_0 = 113{,}25$	Pentan . . .	$r_0 = 74{,}89$
Äthylalkohol .	$r_0 = 229{,}04$	Propylformiat .	$r_0 = 105{,}37$	Hexan . . .	$r_0 = 89{,}16$
		Methylacetat .	$r_0 = 113{,}89$	Hexylen . . .	$r_0 = 92{,}76$
Äthylenchlorid	$r_0 = 85{,}40$	Äthylacetat. .	$r_0 = 102{,}14$		
Äthylidenchlorid . .	$r_0 = 76{,}77$	Benzol (fest) .	$r_0 = 136{,}72$		
		Benzol (flüssig)	$r_0 = 107{,}63$		

Die Werte $\frac{r_0}{\sqrt{k}}\,\frac{k-1}{k-2}\,\frac{1}{d}$ sollen sich nahezu konstant $= c$ erweisen, worin d die Dichtigkeit der Flüssigkeit, k die Dielektrizitätskonstante ist, tun das aber durchaus nicht.

---

[1] L. KAHLENBERG, Journ. phys. Chemistry 5. 215. 1901. — [2] L. KAHLENBERG, ibid. 5. 284. 1901. — [3] CH. F. MABERY u. A. H. GOLDSTEIN, Amer. chem. Journ. 28. 66. 1902. — [4] C. DIETERICI, WIED. Ann. 37. 494. 1889. — [5] H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 787. 1893.

Digitized by Google

Ebenso bestimmte SVENSSON[1] mit dem Eiskalorimeter die Verdampfungswärme einiger Substanzen bei 0°, nämlich für Wasser (s. oben Nr. 7), für Äthylalkohol $r_0 = 239{,}14$ (mittlere Kalorien) und für Schwefelkohlenstoff $r_0 = 599{,}92$ (mittlere Kalorien).

LIEBETANZ[2] hat mit dem Eiskalorimeter für einige Gemische von Alkohol und Wasser die Verdampfungswärme bestimmt.

19. Eine weitere Methode zur Messung der Verdampfungswärmen ergab sich dadurch, daß fast gleichzeitig entsprechend dem Eiskalorimeter von verschiedenen Seiten Dampfkalorimeter konstruiert wurden. Solche wurden bekanntlich von JOLY[3], BUNSEN[4], NEESEN[5] in etwas verschiedener Weise ausgeführt.[6]

Ein solches Dampfkalorimeter wurde von WIRTZ[7] zur Messung der Verdampfungswärmen bei normalem Drucke in der Weise benutzt, daß er in dem Kalorimeter selbst abgewogene Mengen der Flüssigkeiten verdampfen ließ. Die Methode ergibt direkt nicht die ganze Gesamtwärme, auch nicht die Verdampfungswärme, sondern eine Wärmemenge, aus der man, wenn man die spezifische Wärme der Flüssigkeit kennt, sowohl r als λ berechnen kann. Auf diese Weise fand WIRTZ:

Substanz	L	λ_1	Substanz	L	λ_1
Aceton	125,28	155,21	Tetrachlorkohlenstoff	46,35	61,96
Äthyläther	88,39	106,99	Chloroform	58,49	72,82
Äthylalkohol	205,07	254,67	Äthylacetat	84,28	125,62
Bromäthyl	60,37	68,45	Methylalkohol	267,48	307,01
Benzol	92,91	127,95	Schwefelkohlenstoff	83,81	94,78

Die Zahlen sind fast durchweg kleiner als die der anderen Beobachter.

20. Die Methode der elektrischen Heizung wurde von GRIFFITHS[8] benutzt, um einige Verdampfungswärmen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur genau zu bestimmen. Er bestimmte die zur Verdampfung gemessener Quantitäten notwendige Wärmemengen direkt durch Messung der Energie des Heizstromes. Die für Wasser erhaltenen Werte sind oben (Nr. 8) angegeben.

Mit demselben Apparat haben dann GRIFFITHS und MARSHALL[9] auch die Verdampfungswärme des Benzols genau bestimmt und zwar für die Temperaturen 20°, 30°, 40°, 50°. Sie fanden daraus

$$r = 107{,}05 - 0{,}158\,t$$

Die Verdampfungswärme des Benzols ist für die Reduktion der Beobachtungen von RAMSAY und MARSHALL (folgende Nummer) von Bedeutung.

21. MARSHALL und RAMSAY[10] haben eine Methode ausgearbeitet, um durch elektrische Heizung die Verdampfungswärme direkt bei der Siedetemperatur zu bestimmen. Sie erhitzten die Flüssigkeit auf die Siedetemperatur und bestimmten dann den Gewichtsverlust, der entsteht, wenn sie durch einen Platindraht im Gefäß einen bekannten elektrischen Strom erhitzten. Es wurden stets in zwei Gefäßen die Gewichtsverluste verglichen, so daß die Bestimmungen zunächst relative waren. Als Vergleichssubstanz nahmen sie Benzol, dessen Verdampfungswärme von GRIFFITHS und MARSHALL, wie oben erwähnt, bestimmt waren. Aus der Formel für r bei Benzol:

$$r = 107{,}05 - 0{,}158\,t$$

[1] A. SVENSSON, Öfvers. K. Vetensk. Förkhandl. **52.** 535. 1895; Beibl. **20.** 356. 1896. — [2] LIEBETANZ, Inaug.-Dissert. Breslau 1892; Beibl. **17.** 551. — [3] JOLY, Proc. Roy. Soc. **41.** 352. 1886. — [4] R. BUNSEN, WIED. Ann. **31.** 1. 1887. — [5] F. NEESEN, ibid. **39.** 131. 1890. — [6] Eine andere Methode gibt S. PAGLIANI, Rendic. Acc. Lincei (5) 3. 1. Sem. 249. 1894. — [7] K. WIRTZ, WIED. Ann. **40.** 438. 1890. — [8] E. H. GRIFFITHS, Phil. Trans. **186** A. 162. 1895. — [9] E. H. GRIFFITHS u. DOROTHEA MARSHALL, Phil. Mag. **41.** 1. 1896. — [10] DOROTHEA MARSHALL u. W. RAMSAY, ibid. (5) **41.** 38. 1896.

Digitized by Google

entnahmen sie am Siedepunkte des Benzols $t = 80,2$ ($B = 760$ mm) den Wert $r = 94,37$[1], während R. SCHIEF bei 80,35° $r = 93,4$ und K. WIRTZ bei 80,1° $r = 92,9$ gefunden hatte.

Mit dieser Zahl ausgerüstet, ergaben sich die Verdampfungswärmen der folgenden Substanzen bei den dazu hingeschriebenen normalen Siedepunkten t. Die Substanzen waren meistens sehr rein, es waren zum Teil diejenigen Substanzen, welche YOUNG und RAMSAY zu ihren Versuchen über Dampfspannungen benutzt hatten.

Name	Verdampfungswärme L beim Siedepunkte	Siedepunkt t	Name	Verdampfungswärme L beim Siedepunkte	Siedepunkt t
Benzol	94,4	80,2	Propylformiat	90,2	80,9
Toluol	86,8	110,8	Äthylacetat	88,1	77,15
Metaxylol	82,8	138,5	Methylpropionat	89,0	79,7
Äthylalkohol	216,5	78,2	Propylacetat	83,2	101,25
Essigsäure	97,0	118,5	Äthylpropionat	81,8	99,2
Methylformiat	110,1	31,8	Methylbutyrat	79,7	102,7
Äthylformiat	94,4	54,3	Isobutylbutyrat	75,0	92,3
Methylacetat	97,0	57,1			

Später bestimmte MARSHALL[2] allein die Verdampfungswärme der Ameisensäure zu 120,4 (FAVRE und SILBERMANN 120,7). Ferner von

Normalem Hexan	79,2	Äthylbromid	58,6
Methylalkohol	261,6	Chloroform	58,4
Methyljodid	45,9	Tetrachlorkohlenstoff	46,4
Äthyljodid	47,6	Anilin	113,9

Eine Modifikation dieser Methode hat SMITH[3] angegeben und zunächst auf Wasser angewendet.

22. In ganz ähnlicher Weise wurde die Methode der elektrischen Heizung von BROWN[4] angewendet. Die Substanz wird in einem Glasgefäß mit doppeltem Dampfmantel zunächst durch den Dampf derselben Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Dann wird während einer gemessenen Zeit ein Strom von bekannter Stärke (ca. 1 Amp.) durch eine Platinspirale geschickt und die dadurch verdampfte Menge gewogen. Die erhaltenen Resultate für L, zugleich mit der TROUTONschen Konstante $\mu L/T$ sind folgende:

Alkohole.

	L	$\frac{\mu L}{T}$		L	$\frac{\mu L}{T}$
Methylalkohol	262,2	24,67	Isoamylalkohol (hauptsächlich inaktiv)	125,1	27,1
Äthylalkohol	216,4	28,29	Isoamylalkohol (hauptsächlich aktiv)	124,7	27,17
Propylalkohol	166,3	26,9	N. Heptylalkohol	105	27,08
Isopropylalkohol	161,1	27,12	N. Oktylalkohol	97,46	26,97
Butylalkohol	143,25	27,14	Sek. Oktylalkohol	94,98	27,07
Isobutylalkohol	138,4	26,12			
Sek. Butylalkohol	136,2	26,96			
Tert. Butylalkohol	130,4	27,05			

Säuren.

	L	$\frac{\mu L}{T}$		L	$\frac{\mu L}{T}$
Ameisensäure	120,37	14,78	Isobuttersäure	111,5	22,94
Essigsäure	97,05	14,88	N. Valeriansäure	103,1	22,94
Propionsäure	128,93	23,01	Isovaleriansäure	101,03	22,9
Buttersäure	113,96	22,97			

[1] Später durch 94,53 ersetzt durch DOROTHEA MARSHALL, Phil. Mag. (5) **43.** 27. 1897. — [2] DOROTHEA MARSHALL, ibid. (5) **43.** 27. 1897. — [3] A. C. SMITH, Edinb. Proc. **24.** 450. 1903. — [4] J. C. BROWN, Journ. Chem. Soc. **83.** 987. 1903.

Digitized by Google

Außerdem wurden viele Ester untersucht, bei denen $\mu L/T$ zwischen 22,3 und 21,27 schwankten.

23. Man kann endlich auch indirekt die Verdampfungswärme von Flüssigkeiten bestimmen, indem man die Siedepunktserhöhungen mißt, die Körper von bekanntem Molekulargewicht in ihnen hervorbringen. Denn es besteht die Formel von VAN'T HOFF für die molekulare Siedepunktserhöhung

$$\varDelta = \frac{R_0 T^2}{100 L} \quad ,$$

wo $\varDelta$ die Siedepunktserhöhung bedeutet, T die Siedetemperatur, R_0 die Konstante des MARIOTTEschen Gesetzes, L die Verdampfungswärme des Lösungsmittels. Daraus ergibt sich

$$L = \frac{R_0 T^2}{100 \varDelta} \quad .$$

Solche Messungen sind von GERNHARDT[1] und FUCHS[2] angestellt worden. FUCHS erhielt so für die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° 536,8.

24. Gelegentlich wurden von verschiedenen Beobachtern noch nach der einen oder anderen Methode einige Verdampfungswärmen gemessen.

Für Anilin hatte LOUGUININE 104,17, MARSHALL 113,9 cal. gefunden. KURBATOW[3] bestimmt mit Vorsichtsmaßregeln, die sich hauptsächlich auf die schlechte Wärmeleitungsfähigkeit des Anilins beziehen, die Verdampfungswärme bei normalem Drucke zu $L = 109,6 \pm 0,6$. Bei tieferen Drucken ist

P	r
124,5	118,2
186	117,5
413	114,7
616	112,6

Die TROUTONsche Konstante beträgt 22,3.

Für Quecksilber fand KURBATOW[4] im Mittel $L = 67,8$. Die TROUTONsche Konstante ergab sich zu 21,5.

D. Verdampfungswärme verflüssigter Gase.

25. Über die Verdampfungswärme verflüssigter Gase hatte REGNAULT[5] eine ausführliche Untersuchung für eine größere Anzahl von Stoffen vollendet und hatte auch seine Beobachtungen schon redigiert, als die Belagerung von Paris durch die deutschen Armeen eintrat. Trotz der Fürsorge und Bemühungen, welche sich Kronprinz FRIEDRICH WILHELM gab, um diese Schätze zu erhalten, wurden die Apparate und Papiere von REGNAULT größtenteils zerstört, worüber dieser an der angeführten Stelle einen ergreifenden Bericht gibt. Aus einigen geretteten Papieren konnte er seine Resultate über Ammoniak und Chlormethyl reproduzieren, diejenigen über die schweflige Säure, über den Methyläther und über Schwefelwasserstoff sind verloren. Für die Kohlensäure hatte er seine Resultate schon vorher[6] veröffentlicht. Was er bestimmte, war nicht direkt die

[1] V. GERNHARDT, Diss. Erlangen 1893; Beibl. 19. 165. 1894. — [2] G. FUCHS, Diss. Erlangen 1894; Beibl. 19. 559. 1894. — [3] W. KURBATOW, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 34. 766. 1902; Beibl. 28. 960. 1904. — [4] W. KURBATOW, Ztschr. f. phys. Chem. 43. 104. 1903. — [5] V. REGNAULT, Ann. chim. phys. (4) 24. 375. 1871. — [6] V. REGNAULT Expériences 3. 925. 1870.

Digitized by Google

Verdampfungswärme r, noch die Gesamtwärme λ, sondern eine Wärmemenge r', die folgendermaßen definiert ist:

Wenn 1 g flüssiger Kohlensäure bei der Temperatur t und dem zugehörigen Drucke P sich in Dampf verwandelt und dieser Dampf sich (gesättigt) zur Temperatur $(t+t')/2$ mit dem zugehörigen Drucke P' abkühlt, so ist r' die dabei von der Kohlensäure aufgenommene Wärme. Es war nun

	$r' =$	49,819	46,204	47,873 cal.
für	$P' =$	38416,0	40430,0	39657,0 mm .

Dabei war

$t =$	15,627	17,575	16,751
$\frac{t+t'}{2} =$	13,576	15,772	15,009 .

Es ist also, da $(t+t')/2$ wenig von t abweicht, r' nahezu gleich der Verdampfungswärme bei $(t+t')/2$.

Die Gesamtwärme in dem oben zitierten Sinne läßt sich nur durch einige unbewiesene Nebenannahmen daraus berechnen; sie ist

$$\lambda = 45{,}93 \qquad 50{,}15 \qquad 51{,}06 \quad .$$

Ebenso für Ammoniak:

	$r' =$	298,8	292,4	297,5	290,3	292,4	293,2	298,0 cal.
	$\lambda =$	256,9	259,9	264,0	255,6	257,0	256,5	261,8 cal.
für	$P' =$	4276,9	5525,7	5616,3	5055,0	4890,0	4692,0	4742,0 mm
und	$\frac{t+t}{2} =$	10,90	15,529	16,00	12,94	11,90	10,725	11,04

	$r' =$	297,3	299,9	301,9	297,4	297,7 cal.
	$\lambda =$	260,2	262,5	265,6	262,0	258,2 cal.
für	$P' =$	4592,0	4492,0	4743,0	4994,0	4230,0 mm
und	$\frac{t+t'}{2} =$	10,15	9,52	10,99	12,60	7,80 .

endlich ergab sich für Chlormethyl:

	$r' =$	89,73	87,73	90,44 cal.
	$\lambda =$	100,79	98,66	100,81 cal.
für	$P' =$	1040,0	1000,0	1082,0 mm
und	$\frac{t+t'}{2} =$	21,169	20,081	22,252 .

26. Eine einfache Methode, um die Verdampfungswärme kondensierter Gase beim Siedepunkte zu messen, ist von FAVRE und SILBERMANN[1] schon 1853 angegeben und von FAVRE[2] 1874 benutzt worden. Sie besteht darin, daß das kondensierte Gas frei unter Atmosphärendruck aus einem Gefäß verdampft, welches sich in dem Kalorimeter befindet. Man beobachtet die fortlaufende Temperatur-

[1] P. A. FAVRE und J. T. SILBERMANN, Ann. chim. phys. (3) 37. 470. 1853. — [2] P. A. FAVRE, ibid. (5) 1. 209. 1874.

Digitized by Google

abnahme des Kalorimeters und man sammelt das verdampfte Gas und hat dadurch die notwendigen Angaben, um die Verdampfungswärme L bei der normalen Siedetemperatur zu bestimmen. Auf diese Weise fanden FAVRE und SILBERMANN für schweflige Säure (Siedetemperatur — 10,08°) $L = 94,56$ cal. Nachher fand FAVRE allein dafür bloß $L = 88,3$. Ferner fand er für Stickoxydul ($t = -87,9$) $L = 101,0$ cal., für feste Kohlensäure ($t = -78,2$) $L = 142,2$ cal., für letztere also eine fast dreimal so große Zahl, als sie REGNAULT bei $t = +13$ gefunden hatte.

27. Dagegen bestimmte nachher CHAPPUIS[1] die Verdampfungswärmen einiger kondensierter Gase direkt bei 0°, indem er sie in einem Eiskalorimeter verdampfen ließ. Er fand auf diese Weise

Chlormethyl . . .	$r_0 = 91,7$	Kohlensäure . .	$r_0 = 56,25$
Schweflige Säure .	$r_0 = 96,9$	Cyan	$r_0 = 103,0$

Da bei der kritischen Temperatur $r = 0$ sein muß, so würde man, wenn man annehmen könnte, daß sich r linear mit der Temperatur ändert, daraus den Verlauf der Verdampfungswärmen finden können. Man würde dann aber bei Kohlensäure für $t = +13°$ nur erhalten 32,6, statt des von REGNAULT beobachteten 46—49 und für $t = -78,2$ würde man 199,5 erhalten, statt der von FAVRE beobachteten 142,2 cal. Also nimmt die Verdampfungswärme nicht linear mit steigender Temperatur ab, oder die Zahlen sind nicht richtig.

Für flüssiges Chlor fand KNIETSCH[2] die molekulare Verdampfungswärme bei

— 33° C	— 22° C	+ 8° C
4931	4777	4445

Für Schwefeldioxyd bestimmte ESTREICHER[3] die molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 6157 cal (± 0,2 %).

28. Seitdem die Luft leicht kondensierbar ist und flüssige Luft zu vielen Anwendungen dient, bemühte man sich vielfach, die Verdampfungswärme derselben genau zu bestimmen. Diese hängt natürlich von dem Prozentgehalt derselben an Sauerstoff und Stickstoff ab und nur durch die Bestimmung der Verdampfungswärme reinen Sauerstoffes und Stickstoffes konnte man konstante Zahlen erwarten. Die erste Bestimmung der Verdampfungswärme flüssigen Sauerstoffes beim normalen Siedepunkte durch DEWAR[4] gab eine zu große Zahl (80 cal.).

Die Verdampfungswärme flüssiger Luft wurde von SHEARER[5] gemessen, indem er durch eine elektrisch geheizte Drahtspirale meßbare Wärmemengen zuführte und das Volumen und die Temperatur der verdampften Luft maß. Der Gehalt an Sauerstoff wurde durch Pyrogallol ermittelt. Es ergab sich für 1 g flüssiger Luft die normale Verdampfungswärme L

bei	21,8 %	O	zu	44,02 Cal.
„	22,5 „	O	„	54,4 „
„	56 „	O	„	50,57 „
„	72 „	O	„	51,7 „

Später maß SHEARER[6] auch die Verdampfungswärmen von reinem Sauerstoff, Stickstoff und nochmals von Luft verschiedener Konzentration. Er fand für

1 g Sauerstoff	$L = 60,8$ Cal.	1 g Luft mit 48 % O . .	$L = 50,6$ Cal.
1 g Stickstoff	$L = 49,83$ „	1 g Luft mit 66,5 % O . .	$L = 57,9$ „
		1 g Luft mit 90 % O . .	$L = 59$ „

[1] J. CHAPPUIS, Ann. chim. phys. (6) **15**. 498. 1888. — [2] R. KNIETSCH, Ztschr. f. Elektrochemie **9**. 847. 1903. — [3] TH. ESTREICHER, Ztschr. f. kompr. u. verfl. Gase 1904. p. 17. — [4] J. DEWAR, Beibl. **19**. 559. 1895. — [5] J. S. SHEARER, Phys. Rev. **14**. 188. 1902. — [6] J. S. SHEARER, Phys. Review **17**. 469. 1904; Beibl. **29**. 234. 1905.

Digitized by Google

Die Zahlen für die Luft weichen von den früher erhaltenen wesentlich ab und auch die Zahl für Sauerstoff ist nach den neueren Resultaten wesentlich zu groß.

FENNER und RICHTMYER[1] haben diese Versuche an flüssiger Luft mit verschiedenem Sauerstoffgehalt mit dem Apparat von SHEARER fortgesetzt. Zwischen 20 % O und 95 % O bleibt die Verdampfungswärme nahezu konst. = 50,966 cal. Nachher steigt sie, aber den Wert 60,8 für reinen Sauerstoff konnten die Verfasser nicht erreichen.

ESTREICHER[2] bestimmte durch elektrische Heizung die molekulare Verdampfungswärme des Sauerstoffes zu 1856 Cal. ($\pm$ 1,4 %), was für 1 g ausmacht 58 cal., eine nach neuesten Messungen ebenfalls zu hohe Zahl.

29. Die Verdampfungswärme der Luft und die Sublimationswärme der Kohlensäure wurden von BEHN[3] auf einfache Weise bestimmt, nachdem er die mittlere spezifische Wärme von Metallen zwischen + 18 und − 79° und zwischen − 118 und − 186° besonders bestimmt hatte.[4] Er ließ einfach ein solches Metallstück in die flüssige Luft fallen und bestimmte das Volumen des entwickelten Dampfes. Dabei war die flüssige Luft in einer zylindrischen DEWARschen Flasche enthalten, die selbst in flüssiger Luft stand. Die Verdampfungswärme der flüssigen Luft ergab sich so zu 50,8 cal/g, die der festen Kohlensäure zu 142,4 cal/g. Die flüssige Luft war sehr sauerstoffreich, sie enthielt etwa 93 % Sauerstoff.

30. Eine sehr ausführliche und genaue Untersuchung der Verdampfungswärme des Sauerstoffes und Stickstoffes bei verschiedenen Temperaturen rührt von ALT her. Er wendete die Methode der elektrischen Heizung an und bestimmte die verdampfte Menge nicht volumetrisch, sondern durch das Gewicht. Bei einer ersten Untersuchung[5] fand er für

reinen	Sauerstoff	$r = 52{,}09$ bei $t = -183^0$	(710 mm Druck)
„	„	$r = 59{,}10$ bei $t = -201{,}5^0$	(65 „ „)
„	Stickstoff	$r = 48{,}78$ bei $t = -196{,}5^0$	(685 „ „)
„	„	$r = 52{,}06$ bei $t = -210{,}0^0$	(96 „ „)

In einer zweiten[6] mit größeren Mitteln ausgeführten sorgfältigen Arbeit untersuchte der Verfasser wieder die Verdampfungswärmen für Sauerstoff von etwa − 205 bis − 183,6° und die des Stickstoffes von etwa − 210° bis etwa − 196,5°. Er fand eine lineare Abnahme mit der Temperatur, die sich durch die Formeln darstellen ließ

$$\text{Sauerstoff} \quad r = 12{,}88 - 0{,}2080\,t \quad ,$$

$$\text{Stickstoff} \quad r = -5{,}85 - 0{,}2736\,t \quad ,$$

worin t Celsiusgrade, vom Eispunkt an gerechnet, sind. Die negative erste Zahl für r bei Stickstoff hat natürlich keine Bedeutung, da t in dem beobachteten Intervall große negative Werte besitzt.

In absoluten Temperaturen nach dem Wasserstoffthermometer ($T = 273{,}04 + t$) ergibt sich

$$\text{Sauerstoff} \quad r = 60{,}67 - 0{,}2080\,T \quad ,$$

$$\text{Stickstoff} \quad r = 68{,}85 - 0{,}2736\,T \quad .$$

---

[1] R. C. FENNER u. F. K. RICHTMYER, Phys. Review **20.** 77. 1905. — [2] TH. ESTREICHER, Ztschr. f. kompr. u. flüss. Gase 1904. p. 17. — [3] U. BEHN, DRUDES Ann. **1.** 270. 1900; **12.** 669. 1903. — [4] U. BEHN, WIED. Ann. **66.** 237. 1898; DRUDES Ann. **1.** 257. 1900. — [5] H. ALT, DRUDES Ann. **13.** 1010. 1904. — [6] H. ALT, Abhandl. d. bayer. Akad. d. Wiss. **22.** (3) 529. 1905.

Digitized by Google

Daraus ergibt sich die Verdampfungswärme am normalen Siedepunkt

$$\text{Sauerstoff} \quad L = 50{,}92\,\frac{\text{cal}}{\text{g}} \quad (t = -\,182{,}93^0) \quad ,$$

$$\text{Stickstoff} \quad L = 47{,}65\,\frac{\text{cal}}{\text{g}} \quad (t = -\,195{,}55^0) \quad ,$$

also etwas kleiner als in der ersten Arbeit.

Die Resultate stimmen mit den ersten von SHEARER und mit denen von BEHN ziemlich überein. Die Hauptunsicherheit der ALTschen Zahlen kommt durch die Verdampfung, welche durch die nach außen führenden Zuleitungsdrähte für den Heizstrom hervorgebracht wurde. Durch Schätzung der dadurch erzeugten Fehler hält der Verfasser seine Resultate auf 1 $^0/_0$ für zuverlässig.

31. Die Frage, ob die Verdampfungswärme eines kondensierten Gases tatsächlich bei der kritischen Temperatur 0 wird, wie sie es theoretisch werden soll, und überhaupt wie sich die Verdampfungswärme mit der Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes ändert, ist von MATHIAS[1] in Angriff genommen worden. Er löste die Frage dadurch, daß er ein Kalorimeter von konstanter Temperatur konstruierte. Er ersetzte nämlich in jedem Moment die Wärmemenge, welche das Wasser des Kalorimeters an das verdampfende Gas abgab, dadurch, daß er Schwefelsäure in solchem Betrage in das Wasser eintropfen ließ, daß die Temperatur des Wassers sich nicht merklich änderte. So konnte er zwischen 0° und den kritischen Temperaturen eine Reihe Messungen anstellen.

Es ergab sich in der Tat eine rapide Abnahme von r, wenn man sich der kritischen Temperatur näherte. Es war z. B. bei der Kohlensäure

t	r (cal.)	t	r (cal.)
0	56,25	22,04	31,80
7,25	50,26	28,13	19,35
13,69	42,02	30,59	7,26
16,45	40,35	30,82	3,72

Die Gesamtheit seiner Beobachtungen für Kohlensäure stellte MATHIAS dar durch die Formel

$$r^2 = 118{,}485\,(31 - t) - 0{,}4707\,(31 - t)^2 \quad ,$$

eine Formel, deren Form von CAILLETET und MATHIAS[2] zuerst vorgeschlagen wurde.[3]

In derselben Weise ergaben sich für Stickoxydul (kritischer Punkt 36,4°) folgende Werte:

t	r	t	r
5,27	54,45	26,2	29,6
10,00	52,3	31,47	20,9
18,5	43,65		

Diese Beobachtungen wurden dargestellt durch.

$$r^2 = 131{,}75\,(36{,}4 - t) - 0{,}928\,(36{,}4 - t)^2 \quad .$$

[1] E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) **9.** 449. 1890. — [2] L. CAILLETET u. E. MATHIAS, Journ. de Phys. (2) **5.** 562. 1885. — [3] TROUTON hat (Journ. de Phys. (3) **2.** 271. 1893) aus den Zahlen von AMAGAT über P und s eine Bestätigung dieser Werte für r gefunden.

Digitized by Google

Für die schweflige Säure hatten CAILLETET und MATHIAS (l. c.) zwischen 0 und 20° Werte gefunden, die sich darstellen ließen durch

$$r = 91{,}87 - 0{,}384\,t \quad ,$$

so daß bei 0° $r = 91{,}87$ wird, in guter Übereinstimmung mit CHAPPUIS.[1]

E. Beziehung der Verdampfungswärme zu anderen Größen.

32. Die mechanische Wärmetheorie gibt direkt, ohne jede Vernachlässigung, zwei Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme einer Substanz und anderen physikalischen Eigenschaften derselben, nämlich

$$\frac{dr}{dt} - c + h = \frac{r}{T} \quad , \tag{1}$$

$$r = \frac{T}{J}\frac{dP}{dT}(s - \sigma) \quad . \tag{2}$$

In der ersten Formel bedeutet c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, h die des gesättigten Dampfes (siehe oben p. 645), in der zweiten Formel bedeutet P den Druck, s das spezifische Volumen des Dampfes, σ das der Flüssigkeit. Die erste Formel ist wegen der Schwierigkeit, h direkt zu messen, zur Prüfung nicht geeignet.[2] Die andere Formel ist, wenn s gemessen war, meistenteils bestätigt gefunden worden.

Vergleiche der direkt gemessenen Verdampfungswärmen mit den Werten von dP/dT, s und σ, hat MARSHALL[3] vorgenommen, da für die von ihr untersuchten Substanzen die anderen Größen zum Teil genau bestimmt waren.

Andererseits ergeben sich auch nicht unbeträchtliche Abweichungen.

Die REGNAULTschen Werte von r weichen von den aus BATTELLIS Versuchen hergeleiteten und von den aus der VAN DER WAALSschen Formel berechneten um 3 % ab.[4]

33. Wenn man in der Formel (2) σ gegen s vernachlässigt, und für s (bei dem Drucke P und der Temperatur T) das MARIOTTEsche Gesetz annimmt, nämlich

$$sP = RT \quad , \qquad s_0 P_0 = R T_0$$

setzt, also

$$s = \frac{RT}{P} = s_0 \frac{P_0}{P}\frac{T}{T_0}$$

einführt und für $T_0 = 273°$, $P_0 = 1$ Atm. annimmt und statt s_0 setzt $1/\delta_0 \cdot \mu$, wo δ_0 das absolute Gewicht von 1 ccm H bei 0° und 1 Atm. und μ das Molekulargewicht der Substanz ist, so wird

$$r\mu = \frac{P_0}{273\,\delta_0 J} \cdot \frac{T^2}{P}\frac{dP}{dT} \quad .$$

---

[1] Ein Versuch von TEICHNER (DRUDES Ann. **13.** 611. 1904), zu prüfen, ob die Verdampfungswärme wirklich am kritischen Punkte Null wird, hat wegen der unzweckmäßigen Methode zu keinem Resultat geführt. — [2] PETTERSEN fand sie für Wasser bei Temperaturen unter 0° bestätigt (Öfvers Vetensk. Forhandl. **37.** Nr. 2. 53. 1878; Beibl. **2.** 399). — [3] D. MARSHALL, Phil. Mag. (5) **41.** 51. 1896; **43.** 27. 1897; s. auch DE FORCRAND, C. R. **132.** 688. 1901; **136.** 1034. 1903. — [4] R. MOLLIER, Phys. Ztschr. **1.** 149. 1899. S. auch die Berechnungen von K. TSURUTA für Äther Phil. Mag. (5) **48.** 288. 1899, für Benzol Phys. Rev. **10.** 116. 1900. Die Verdampfungswärme von Zink und Kadmium berechnet SUTHERLAND (Phil. Mag. (5) **46.** 345. 1898) aus der obigen Formel und aus den Messungen der Dampfspannungen von BARUS für 1 Grammolekül

Zink = 28300 cal. , Kadmium = 29600 cal.

Digitized by Google

Beim normalen Siedepunkt T_1 der Substanz, wo $P = 1$ Atm. $= P_0$ ist, ist also die Verdampfungswärme L

$$L\mu = \frac{1}{273\,\delta_0 J} T_1^2 \left(\frac{dP}{dT}\right)_1 \quad .$$

Wenn sich für verschiedene Substanzen in der Nähe des normalen Siedepunktes $(dP/dT)_1$ nahezu gleichmäßig ändert, so ergibt sich daraus

$$\frac{L\mu}{T_1^2} = \text{const} \quad .$$

Diese Formel ist von BOUTY[1] aufgestellt worden, indes zeigt sie sich durch die Beobachtungen durchaus nicht bestätigt.[2]

34. Dagegen gibt eine andere Beziehung verhältnismäßig sehr überraschende Übereinstimmung mit den Tatsachen. Diese Beziehung ist zwar zuerst von PICTET[3] aufgestellt worden, dann aber unabhängig von TROUTON[4] und sie wird die TROUTONsche Regel genannt. Nach ihr ist für alle Körper in derselben Bezeichnungsweise

$$\frac{L\mu}{T} = \text{const} \quad ,$$

worin T die normale Siedetemperatur absolut, L die dieser entsprechende Verdampfungswärme, μ das Molekulargewicht ist. Man kann diese Formel theoretisch ähnlich wie die BOUTYsche erhalten, wenn man annimmt, daß für alle Flüssigkeiten nicht $(dP/dT)_1$, sondern $T_1(dP/dT)_1$ nahezu konstant ist.

TROUTON prüfte seine Formel an 24 Körpern und fand für alle Stoffe sehr große Übereinstimmung der Konstanten. Nur bei Jod fand er nur die Hälfte. Dieselbe Formel wurde nachher ausführlich von SCHIFF[5] in überraschender Weise bestätigt gefunden. Er untersuchte, wie oben gezeigt, 37 organische Stoffe (Ester und aromatische Stoffe) und fand die Größe $\mu L/T$ sehr konstant. Ihr Wert schwankte nur zwischen 19,8 und 21,1. Für Wasser wird die TROUTONsche Konstante 25,8. DE HEEN fand Werte, die zwischen 20,6 und 26,3 schwanken. Die Konstanz der Werte bei SCHIFF hat übrigens nichts sehr Merkwürdiges, da die Größen L und T selbst nicht sehr schwanken. Wenn auch PAGLIANI[6] erhebliche Schwankungen dieser angeblich konstanten Größe fand, so zeigte es sich doch allgemein, daß größere Abweichungen der Konstanten nur bei einigen wenigen Körpern vorkommen, während die meisten Körper Werte der Konstanten liefern, die zwischen 20 und 25 liegen. Und zwar gibt es Klassen von Körpern — die meisten organischen gehören dazu —, für welche der Wert der Konstanten in der Nähe von 20 liegt, während andere Klassen, zu denen Wasser und die Alkohole gehören, Werte in der Nähe von 25 liefern. Bei den Fettsäuren ergeben sich umgekehrt hinwiederum sehr kleine Werte.

LOUGUININE[7], der diese Frage speziell ins Auge gefaßt hat, fand, nachdem er die Verdampfungswärmen bei der Siedetemperatur bestimmt hatte, die TROUTONsche Regel allerdings nur angenähert gültig. Bei den Alkoholen und Ketonen und einigen ähnlichen Substanzen schwankt $\mu L/T$ zwischen 26,50 und 19,70. Bei den Nitrilen[8] fand er $\mu L/T = 19{,}44$ bis 19,89. Dagegen gab Essigsäure bloß 13,74, Metakresol dagegen 22,86. Die Substanzen Anilin,

---

[1] E. BOUTY, Journ. de Phys. (2) **4.** 20. 1885. — [2] P. DE HEEN, Bull. Acc. Belg. (3) **9.** 281. 1885. SCHIFF, LIEB. Ann. **234.** 338. 1886. — [3] R. PICTET siehe DE FORCRAND, Ann. chim. phys. (7) **28.** 384. 1903. — [4] TROUTON, Phil. Mag. (5) **18.** 54. 1884. — [5] SCHIFF, LIEB. Ann. **234.** 338. 1886. — [6] S. PAGLIANI, Rendic. Acc. Lincei (5) **3.** 1. Sem. 69. 1894. — [7] W. LOUGUININE, Ann. chim. phys. **13.** 289. 1898. — [8] W. LOUGUININE, Arch. de Genève **9.** 5. 1900.

Digitized by Google

Methyläthyloxim, Anisol und Butyronitril[1] gaben Werte von $\mu L/T$ zwischen 20,37 und 21,19.

Bei den von KAHLENBERG[2] (oben p. 1097) untersuchten Nitrilen und Aminen ergab sich $\mu L/T$ zwischen 19,8 und 28,3.

Bei den 15 von MARSHALL und RAMSAY untersuchten Substanzen (siehe oben Nr. 21), bei denen L für den Siedepunkt direkt bestimmt war, schwankten allerdings, im ganzen genommen die Werte von $L\mu/T$ zwischen 14,72 bei Essigsäure und 28,09 bei Alkohol (Wasser ergibt 25,64). Aber das waren die beiden Extreme, für die übrigen 13 Substanzen lag die Konstante zwischen 20,61 und 22,45.[3]

35. LOUGUININE ist der Ansicht, daß ein großer Wert dieser Konstanten darauf hinweist, daß das Molekül im Flüssigkeitszustand komplexer ist, als im Dampfzustand, eine Annahme, die RAMSAY und SCHIELD[4] aus Messungen der Oberflächenspannung, und GUYE[5] aus Messungen des Molekulargewichts schon ausgesprochen hatten. Die Verdampfungswärme L besteht danach aus zwei Teilen $L_1 + L_2$, von denen L_1 diejenige Wärme ist, welche notwendig ist, um das komplexe Molekül in einfache Moleküle zu trennen, während L_2 die Wärme ist, die nötig ist, um die einfachen Moleküle aus dem flüssigen Zusammenhang in den gasförmigen überzuführen. Die TROUTONsche Formel sollte ganz konstante Werte geben für L_2, es sollte $\mu L_2/T = \text{const}$ sein. Wenn also L_1 einen von Null verschiedenen Wert hat, so ist $\mu L/T$ nicht absolut konstant.

In ähnlicher Weise sucht KURBATOW[6] aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nachzuweisen, daß für nichtassoziierte Flüssigkeiten die TROUTONsche Konstante $= 20{,}7 \pm 0{,}8$ ist. Die Werte von MARSHALL für Propylacetat (22,5) und Methylpropionat (22) seien wegen der Versuchsanordnung zu beanstanden. Die Differenz der auf Grund dieser Konstanten berechneten und der beobachteten Verdampfungswärme verwendet der Verfasser, um die Zahl der nicht dissoziierten Moleküle zu berechnen, wobei für Wasser und Alkohol sich ähnliche Zahlen ergeben, wie sie LAAR[7] experimentell bestimmt hat.[8]

36. Die TROUTONsche Regel, obwohl sie recht nahe übereinstimmende Resultate in den meisten Fällen gibt, ist doch nur als eine empirische Formel ohne tiefere Begründung anzusehen. Eine theoretisch gerechtfertigte Beziehung ist dagegen die, welche VAN DER WAALS[9] aus seiner Zustandsgleichung abgeleitet hat (s. oben p. 658). Danach ist die Größe

$$\frac{r\mu}{\vartheta} = \text{const} \quad ,$$

[1] W. LOUGUININE, C. R. **132.** 88. 1901. — [2] L. KAHLLENBERG, Journ. phys. Chemistry **5.** 284. 1901. — [3] Siehe auch E. v. AUBEL, Journ. de Phys. (3) **5.** 70. 1896. — [4] W. RAMSAY u. SCHIELDS, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 483. 1893. — [5] P. GUYE, Archives de Genève (3) **23.** 197. 1890; C. R. **119.** 852. 1894. — [6] W. KURBATOW, Journ. russ. phys. Chem. Ges. **35.** 319. 1903; Beibl. **28.** 967. 1904; siehe auch Beibl. **26.** 934. 1902. — [7] J. VAN LAAR, Ztschr. f. phys. Chemie **31.** 1. 1899. — [8] Weitere Literatur über die TROUTONsche Regel: E. C. LINEBARGER, SILL. Journ. **49.** 380. 1895. H. CROMPTON, Journ. Chem. Soc. **17.** 365. 1895. D. BERTHELOT, Ann. chim. phys (7) **4.** 133. 1895. J. TRAUBE, Chem. Ber. **31.** 1562. 1898. Eine Verallgemeinerung der TROUTONschen Regel hat DE FORCRAND (Ann. chim. phys. (7) **28.** 384. 531; **29.** 5. 1903) aufgestellt. Er findet die molekulare Verdampfungswärme L + einer molekularen Schmelzwärme S dividiert durch den Siedepunkt in absoluter Skala gleich einer Konstanten 30

$$\frac{L + S}{T} = 30$$

und bringt diese Formel in Beziehung zu einer thermochemischen Formel von LE CHATELIER. Andere Verallgemeinerungen der TROUTONschen Regel nach der VAN DER WAALSschen Formel haben G. BAKKER (Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 519. 1895) und A. J. BATSCHINSKI (ibid. **43.** 369. 1903; siehe G. BAKKER, ibid. **47.** 231. 1904) vorgeschlagen. — [9] J. D. VAN DER WAALS Kontinuität. 1. u. 2. Aufl. Leipzig. J. A. Barth.

Digitized by Google

worin ϑ die kritische Temperatur der Substanz ist und worin die Verdampfungswärmen r für gleiche reduzierte Temperaturen zu nehmen sind. VAN DER WAALS hat für die von REGNAULT untersuchten Substanzen, wie oben p. 658 angeführt, eine angenäherte Konstanz der Größe $r\mu/\vartheta$ gefunden. Es seien ferner r_a und ϱ_a die Verdampfungswärmen zweier Stoffe (mit den Molekulargewichten μ und ν und den kritischen Temperaturen t und ϑ) bei der reduzierten Temperatur a und sie seien r_b und ϱ_b bei der reduzierten Temperatur b, so folgt:

$$\frac{r_a \mu}{t} = \frac{\varrho_a \nu}{\vartheta} \quad , \quad \frac{r_b \mu}{t} = \frac{\varrho_b \nu}{\vartheta} \quad , \quad \text{also} \quad \frac{r_a}{r_b} = \frac{\varrho_a}{\varrho_b} \quad .$$

Daraus folgt, daß die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur für alle Substanzen dieselbe sein muß, falls man die Temperatur eben als reduzierte Temperatur in Rechnung stellt. Diese Folgerung ist aber nicht erfüllt.[1]

37. Außer diesen Beziehungen sind noch eine Reihe anderer von verschiedenen Autoren aufgestellt und zum Teil an den Beobachtungen erprobt worden. So leitet DE HEEN[2] aus seiner Theorie der Flüssigkeiten ab, daß

$$C_l - C_g = 1{,}333\, \alpha r \quad ,$$

worin C_l die spezifische Wärme im flüssigen, C_g die im gasförmigen Zusand, α der Ausdehnungskoeffizient ist. Ferner ergibt sich aus Betrachtungen von NADEJDINE[3], daß

$$\frac{r}{c\,P} = \text{const}$$

für alle Flüssigkeiten sein soll, wo P der Druck ist, unter dem die Verdampfung vor sich geht, c die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist.

Andere theoretische oder aus Beobachtungen entnommene Betrachtungen haben PUSCHL[4], WALTER[5], KRAJEWITSCH[6], JÄGER[7], ANTOINE[8], BAKKER[9], OBACH[10], MACHE[11], GROSHANS[12], BATSCHINSKI[13] angestellt.

38. Eine merkwürdige Beziehung hat TUMLIRZ[14] gefunden. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit unter normalem Drucke ist nach ihm, wenn sie nicht in Kalorien, sondern in Kilogrammetern gemessen wird, gleich dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit in dem entwickelten Dampfe. Da die Schallgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{k p}{\varrho}}$$

ist, so ist

$$v^2 = \frac{\varrho}{k p} = \frac{s_0 d}{k p}(1 + 0{,}00367\, t) \quad .$$

Darin ist d die Dichte des Dampfes (bezogen auf Luft), t die Siedetemperatur, s_0 die Dichte der Luft bei 0°, $k = c_p/c_v$. Trägt man die Zahlenwerte ein, so wird aus der behaupteten Beziehung

$$J L = v^2 = \frac{k p}{s_0 d}(1 + 0{,}00367\, t)$$

---

[1] G. DARZENS, C. R. 124. 610. 1897. — [2] P. DE HEEN, Ann. chim. phys. (6) 5. 83. 1883. — [3] A. NADEJDINE, Rep. Phys. 20. 441. 1884; Beibl. 9. 109. — [4] J. PUSCHL, Wien. Ber. (2) 75. 75. 1877; 82. 1102. 1881. — [5] B. WALTER, WIED. Ann. 16. 500. 1880. — [6] KRAJEWITSCH, EXNERS Rep. 26. 581. 1890. — [7] W. JÄGER, Wien. Ber. 100. 1122. 1891. — [8] CH. ANTOINE, Ann. chim. phys. (6) 26. 426. 1892. — [9] G. BAKKER, Ztschr. f. phys. Chem. 10. 558. 1892; 18. 519. 1895. — [10] s. E. v. AUBEL, Journ. de phys. (3) 5. 70. 1896. — [11] H. MACHE, Wien. Ber. 111. (IIa) 382. 1902. — [12] J. A. GROSHANS, WIED. Ann. 64. 778. 789. 1898. — [13] A. BATSCHINSKI, DRUDES Ann. 14. 288. 1904. — [14] O. TUMLIRZ, Wien. Ber. 101. 184. 1892; s. H. MACHE, Wien. Ber. 111. (IIa) 382. 1902.

Digitized by Google

nun

$$L = 184{,}36 \frac{k}{d}(1 + \alpha t) \quad .$$

Folgendes sind die Belege für diese Beziehung.

Substanz	k	d	t	r_1 berechnet	r_1 beobachtet
Wasser	1,326	0,62182	100	537,4	536,5
Phosphorchlorür	1,1205	4,7464	78,8	55,35	52,00
Zinnchlorid	1,089	8,9654	113,89	31,77	30,53
Äther	1,097	2,0036	37,97	89,24	89,96—91,11
Aceton	1,091	2,5573	56,4	121,4	129,70
Benzol	1,129	2,6942	80,4	100,03	92,78
Chloroform	1,1205	4,1244	60,16	61,12	61,11
Schwefelkohlenstoff	1,221	2,6258	46,2	100,20	84,82—105,68(!) [1]
Bromäthyl	1,128	3,766	38,37	62,97	61,65
Chloräthyl	1,127	2,2269	12,5	97,61	92,36
Äthylacetat	1,072	3,04	76	83,12	92,6—112,02
Äthylalkohol	1,133	1,589	78,4	169,1	202—209 (!)
Terpentinöl	1,0295	4,706	159,15	63,87	64,12

Diese Beziehung ist jedoch, wie sich leicht zeigen läßt, nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die TROUTONsche Regel angenähert gültig ist. Denn ersetzt man $1 + \alpha t$ durch αT und d durch $28{,}8\,\mu$ nach dem AVOGADROschen Gesetz, so wird

$$\frac{\mu L}{T} = \frac{184{,}36 \cdot 28{,}8}{273} k = 19{,}5\, k \quad .$$

Da nun k zwischen 1,072 und 1,326 in den angeführten Zahlen schwankt, so nimmt die Konstante rechts Werte zwischen 21 und 26 an. Der Spielraum ist also ebensogroß, wie die Unsicherheit der TROUTONschen Regel.

Ungesättigte Dämpfe.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

I. Allgemeines. Dampfdichte.

1. Wenn ein Dampf von einer Flüssigkeit getrennt wird und nun Volumenvergrößerungen oder Temperaturerhöhungen unterworfen wird, so bleibt er nicht mehr gesättigt, sondern wird ungesättigter oder überhitzter Dampf. Wird bei konstanter Temperatur das Volumen des Dampfes vergrößert, so nimmt sein Druck ab, ähnlich wie es der Druck eines Gases tut. Wird umgekehrt ungesättigter Dampf bei konstanter Temperatur komprimiert, so wächst sein Druck. Aber dieser wächst nur so lange, bis er gleich dem Drucke P des gesättigten Dampfes (bei dieser Temperatur) geworden ist. Denn dann schlägt sich der Dampf in flüssiger Form nieder und hört auf, ungesättigter Dampf zu sein. Wird ferner ungesättigter Dampf bei konstantem Volumen erhitzt, so steigt sein Druck

[1] REGNAULT gibt 84,82, PERSON 105,68!

Digitized by Google

angenähert nach dem GAY-LUSSACschen Gesetz. Der Dampf ist dann überhitzt. Bei jeder Temperatur aber ist der Druck des überhitzten Dampfes kleiner als es der Druck des gesättigten Dampfes bei derselben Temperatur wäre. Der Zusammenhang zwischen Volumen v, Druck p und Temperatur T eines ungesättigten Dampfes ist in erster, aber wenig genügender, Annäherung durch das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz gegeben:

$$p v = m R T \quad .$$

Darin ist m die angewendete Masse des Dampfes und R eine Konstante, die für jeden Dampf umgekehrt proportional der Dampfdichte (bezogen auf Luft oder Wasserstoff) ist. Bezeichnet man diese Konstante für Luft mit R_0 und die Dampfdichte der Substanz (bezogen auf Luft) mit l, so ist

$$R = \frac{R_0}{l} \quad .$$

Bezeichnet man andererseits diese Konstante, bezogen auf Wasserstoff (1 g), mit H und die Dampfdichte der Substanz, bezogen auf Wasserstoff, mit λ, so ist

$$R = \frac{H}{\lambda} \quad .$$

2. Wenn für die Luft (bezw. für Wasserstoff) die genaue Gültigkeit des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes angenommen wird, so muß jeder Dampf, wenn er ebenfalls dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz genau folgt, eine bestimmte Zahl als Dampfdichte ergeben, bei welcher Temperatur t und bei welchem Druck bezw. Volumen man ihn auch mit Luft vergleicht. Weicht aber der Dampf vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz ab, so muß seine Dampfdichte sich anders ergeben, je nach den Temperaturen und Drucken, bei denen man sie bestimmt.

Um konstante Zahlen für die Dampfdichten zu erhalten, ist es notwendig, die Dämpfe in erheblich überhitztem Zustand zu untersuchen, da die Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes um so mehr zutrifft, je weiter der Dampf von der Sättigung entfernt ist.

Die Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte werden in Bd. **1** dieses Handbuches angegeben. In der Tat liefern diese Methoden auch für die meisten Substanzen konstante Werte für l, unabhängig davon, bei welcher Temperatur und bei welchem Volumen die Dämpfe untersucht werden, falls man nur die eben angegebene Bedingung einhält.

3. Falls man Abweichungen von der Konstanz bemerkt, so können diese entweder darauf beruhen, daß das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz nicht erfüllt ist, oder daß der Dampf nicht in allen Zuständen aus denselben Molekülen zusammengesetzt ist, sondern Dissoziationen oder Aggregationen erleidet. In der Tat treten beide Umstände auf. Man bezeichnet diejenigen Körper, welche diese Erscheinungen zeigen, als Körper mit anomaler Dampfdichte. Diese Körper zeigen nicht nur variable Dampfdichten, sondern sie geben auch stets zu große Werte für dieselben. Die Dampfdichten, bezogen auf Wasserstoff, müssen ja dem Molekulargewicht der Körper nach dem AVOGADROschen Gesetz gleich sein. Nun hatte zunächst BINEAU[1] gezeigt, daß einige Dampfdichten, namentlich von Essigsäure, Phosphor- und Ammoniaksalzen (z. B. Salmiak) stets zu große Werte ergeben und daß diese mit steigendem Drucke in einem Maße zunehmen, welches nicht auf Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz zurückzuführen schien. Es wurde daher bald darauf von CANNIZARO, KOPP, KEKULÉ[2] (1857—1858) die Hypothese aufgestellt, daß diese anomalen Dampfdichten durch

---

[1] A. BINEAU, Ann. chim. phys. (3) **18**. 226. 1845. — [2] LOTHAR MEYER, Moderne Theorien der Chemie, p. 71. 1876.

Digitized by Google

Dissoziation der Dämpfe zu erklären seien, gegen welche Ansicht sich aber DEVILLE[1] aussprach. Eine große Anzahl weiterer Substanzen mit abnormer Dampfdichte untersuchten CAHOURS[2] und WÜRTZ.[3] Es seien unter diesen das Phosphorpentachlorid, das Bromamylen und das Chloralhydrat genannt. Alle diese anomalen Dampfdichten lassen sich durch einen Zerfall der Moleküle in Teilmolekeln erklären, obwohl diese Erklärung nicht die einzig mögliche ist.

Während nämlich HORSTMANN[4] die Annahme des Zerfalls in Teilmoleküle zur Erklärung der abnormen Dampfdichten sorgfältig durchführte, nahm NAUMANN[5] an, daß nicht mehr Moleküle, sondern Moleküle mit größerem Gewicht, Doppelmoleküle oder mehrfache Moleküle die größere Dampfdichte erzeugen. Aus der Beobachtung der Dampfdichte allein ist dieses Dilemma nicht zu entscheiden.

Diese mehr chemischen Fragen können hier nur erwähnt werden.

II. Das Verhalten der Dämpfe in bezug auf die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac.

4. Nachdem REGNAULT für einige Gase die Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz experimentell genau festgestellt hatte, zeigte er[6], daß Wasserdampf in niedrigen Temperaturen (30—55°) sich erst dann wie ein Gas verhalte, wenn der Druck nur 0,8 von dem Maximaldruck für die betreffende Temperatur betrage. Andere Versuche von BINEAU[7] (an Essigsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure), CAHOURS[8], HIRN[9] (an Wasser), HORSTMANN[10] (an Schwefelkohlenstoff und Äther) zeigten ebenfalls starke Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz an. HERWIG[11] stellte in einer ausführlichen Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen Messungen über den Zusammenhang zwischen p und v an für die Substanzen: Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Wasser, Bromäthyl. Er bestimmte das Produkt pv vom Sättigungspunkte (PV) an, bis zu solch großen Volumina, bei denen das Produkt konstant ist ($p_1 v_1$), wo also der Dampf dem MARIOTTEschen Gesetz folgt.

Indes war das Temperaturintervall der HERWIGschen Beobachtungen zu klein (+ 8,0° bis 69,9°), als daß er allgemeinere Beziehungen von Bedeutung aus ihnen hätte gewinnen können.

5. Von den vielen Untersuchungen, die sich auf das Verhalten der gasförmigen Substanzen gegenüber dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz beziehen, sollen hier nur diejenigen besprochen werden, welche speziell Dämpfe zum Gegenstand haben, also sich auf Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur beziehen. Nur für die Kohlensäure und Äthylen soll eine Ausnahme gemacht werden, weil bei diesen die großartigen Untersuchungen von AMAGAT vorliegen, und ihr Verhalten typisch für alle Stoffe ist.

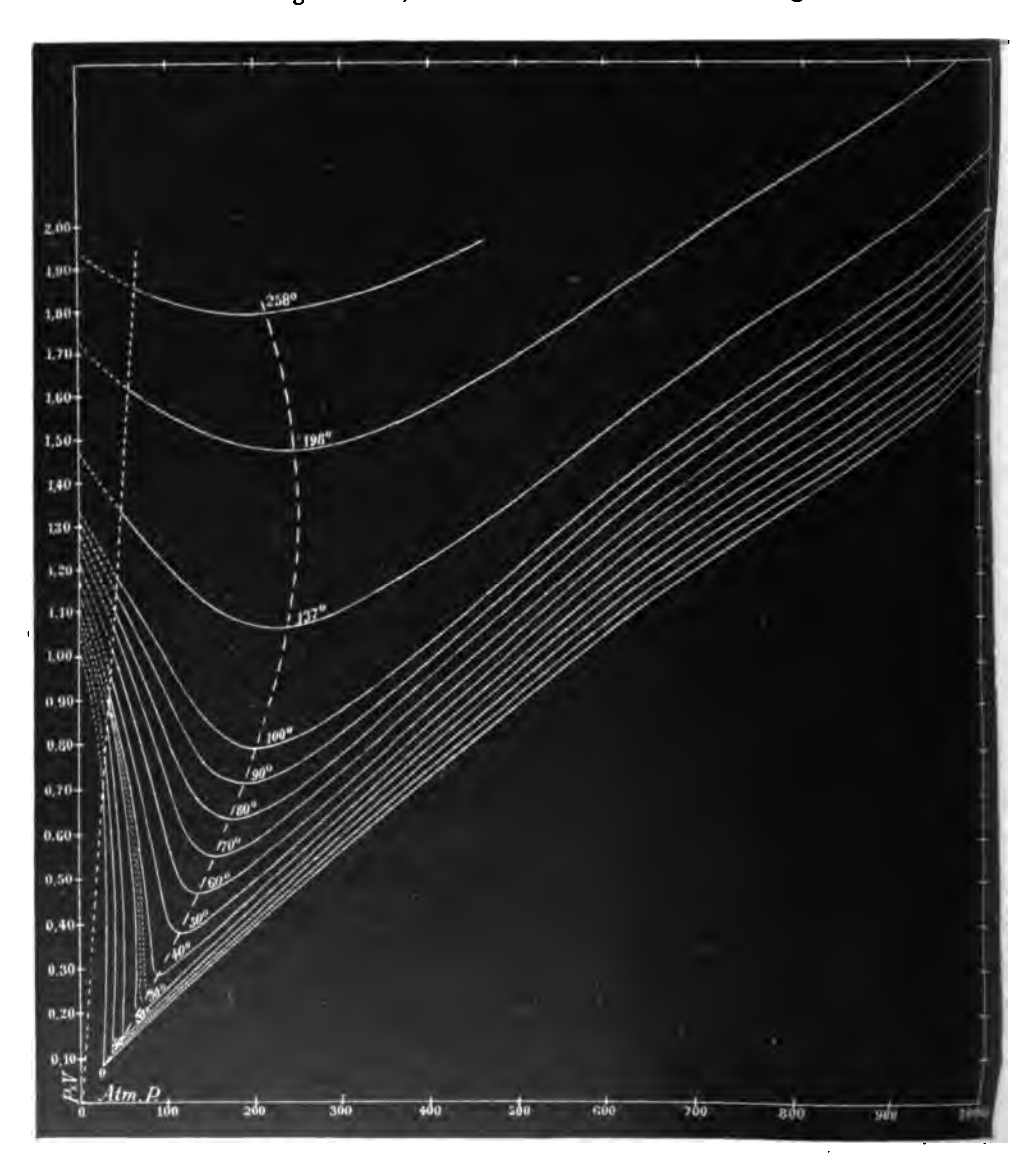
Eine systematische Untersuchung des Verhaltens der Dämpfe bis zu hohen Temperaturen und Drucken wurde zunächst von ANDREWS[12] an der Kohlensäure vorgenommen, dem sich bald JANNSSEN[13] mit einer entsprechenden Untersuchung des Stickoxyduls anschloß. AMAGAT hat seine Untersuchungen bis zu sehr hohen Drucken and auf ziemlich hohe Temperaturen ausgedehnt[14] und zwar für Kohlen-

---

[1] SAINTE-CLAIRE DEVILLE, C. R. **56.** 733. 1863. — [2] A. A. T. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) **20.** 373. 1847. — [3] C. A. WÜRTZ, LIEB. Ann. **135.** 315. 1865. — [4] A. HORSTMANN, LIEB. Ann. Spl. **6.** 51. 1868. — [5] A. NAUMANN, ibid. **155.** 325. 1871. — [6] V. REGNAULT, Mémoires de l'Institut **26.** 700. 1862. — [7] A. BINEAU, C. R. **19.** 767. 1844. — [8] A. A. T. CAHOURS, ibid. **20.** 51. 1845. — [9] G. A. HIRN, Théorie mécanique de la chaleur. — [10] A. HORSTMANN, LIEB. Ann. Splb. **6.** 51. 1868. — [11] H. HERWIG, POGG. Ann. **137.** 17. 1869. — [12] TH. ANDREWS, Phil. Mag. (5) **1.** 78. 1877. — [13] JANNSSEN, Rep. Brit. Assoc. 1876. p. 211. — [14] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29.** 1. 1893.

Digitized by Google

säure, Äthylen, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft. Seine Beobachtungen erstrecken sich zum Teil von 0° bis 258° und von 1 bis 3000 Atm. Sie sind bei weitem die umfangreichsten, welche in diesem Gebiet vorliegen.

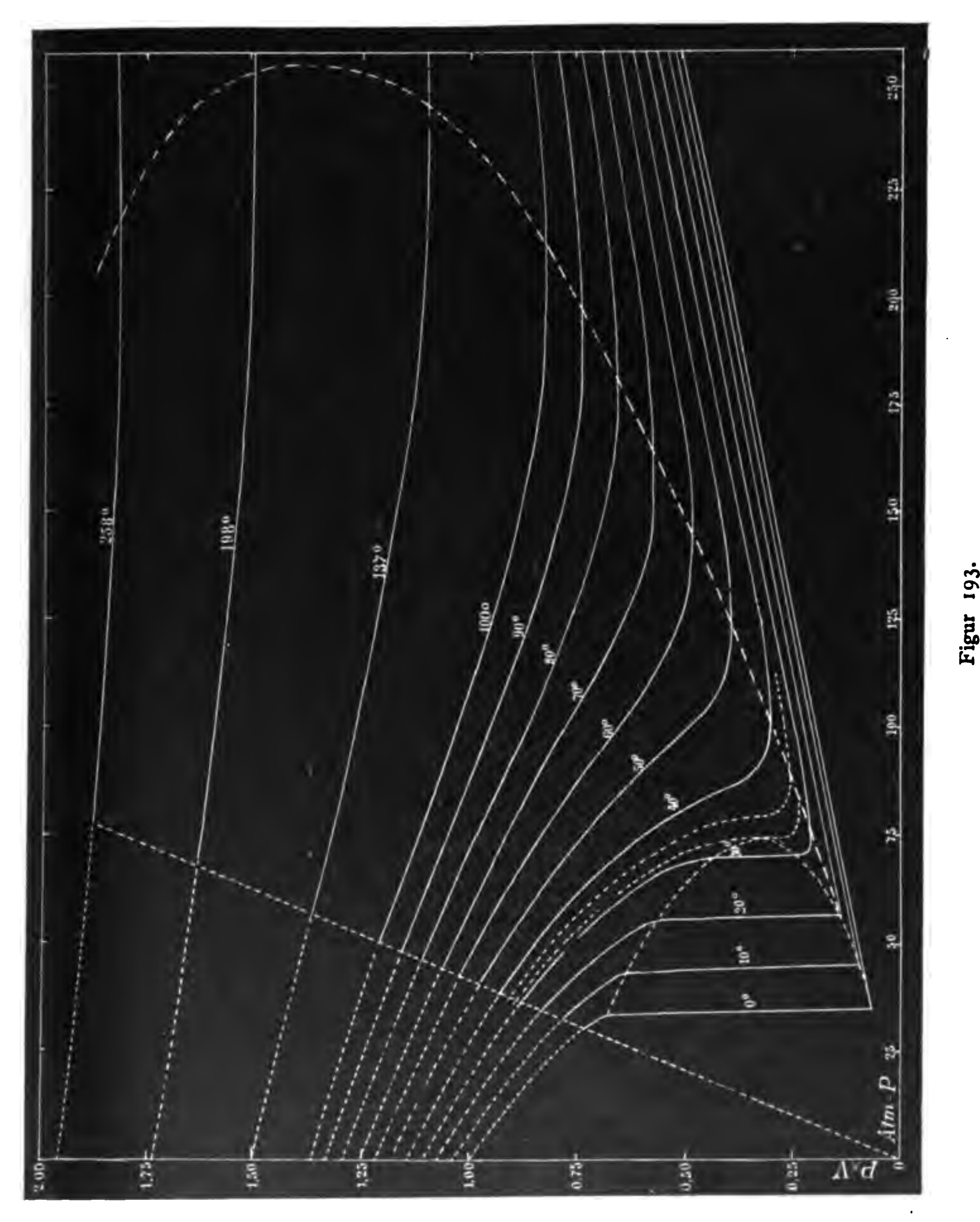


Figur 192.

Der allgemeine Charakter der Kurven, welche die Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz darstellen, ist in Figur 192 und 193 gegeben. Diese Figuren beziehen sich auf die Kohlensäure und sind die graphischen Darstellungen der Amagatschen Versuche. Als Abszissen sind in ihnen die Drucke p in Atmosphären, als Ordinaten die Größen pv genommen, wobei als Volumeneinheit diejenige gilt, welche die Substanz (etwa 1 kg derselben) beim Drucke $p = 1$ Atm. und bei der Temperatur $t = 0$ einnimmt. Beobachtet man in Figur 192 die unterste Isotherme, welche zur Temperatur 0° gehört, so findet man, daß pv

Digitized by Google

vom Werte 1 (bei 1 Atm.) an zuerst rapid abnimmt, die Kohlensäure wird dann sehr bald flüssig. Man sieht tatsächlich in Figur 193, welche die Details bei tieferen Temperaturen deutlicher zeigt, bei 0° und überhaupt bis zur kritischen



Figur 193.

Temperatur vertikale gerade Linien, welche der Verflüssigung entsprechen. Der allgemeine Charakter der Kurven spricht sich erst bei Temperaturen über 31°, über der kritischen, aus. Nehmen wir also die Isotherme 50° in Figur 192, so beginnt pv mit dem Werte 1,18 (bei 1 Atm.), sinkt rasch bis 0,38 bei weniger als 100 Atm., um dann wieder zu wachsen, den Anfangswert 1,18 zwischen 500 und 600 Atm. zu erreichen, aber noch viel höhere Werte anzunehmen. Jede Kurve pv

Digitized by Google

hat so ein bestimmtes Minimum. Diese Minima werden um so flacher, je höher die Temperatur steigt. Bei sehr hohen Temperaturen nähern sich die Kurven geraden Linien, welche der Abszissenachse parallel sind. Bei Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes müßten die Kurven für pv natürlich alle solche Geraden darstellen.

Die Orte der Minima der einzelnen Isothermen sind in Figur 192 durch eine punktierte Linie verbunden. Diese Kurve geht zunächst zu höheren Drucken über, aber zwischen 137 und 198° krümmt sie sich wieder rückwärts. Deutlicher ist diese parabelförmige Kurve noch in Figur 193 zu sehen. In Figur 193 sieht man noch eine punktierte parabelförmige Kurve, zwischen 0° und der kritischen Temperatur. Sie begrenzt die geradlinigen Verflüssigungsteile der Kurve. Daß sie Parabelform hat, ist von CAILLETET und MATHIAS zuerst behauptet worden.

In derselben Weise, wie es hier für die Kohlensäure von AMAGAT geschehen ist, lassen sich für alle untersuchten Substanzen die Kurven zeichnen. Ihr Verlauf ist überall ziemlich derselbe. Über die Darstellung dieser Kurven durch Formeln s. unten.

6. Es sollen im folgenden die Beobachtungsresultate zusammengestellt werden, soweit sie sich auf ein größeres Intervall der Temperaturen und Drucke erstrecken, und zwar für folgende Substanzen:

A. Kohlensäure	E. Äthylen	I. Propylalkohol
B. Schwefelkohlenstoff	F. Äther	K. Essigsäure
C. Stickstoff	G. Methylalkohol	L. Isopentan
D. Wasser	H. Äthylalkohol	M. Normales Hexan

A. Kohlensäure.

7. AMAGAT[1] hat in sorgfältiger Weise die Isothermen der Kohlensäure in den Grenzen der Temperatur 0° und 258° und in dem Druckintervall von 1 Atm. bis 1000 Atm. untersucht. In der folgenden Tabelle auf p. 1115 sind die Werte von pv für alle untersuchten Temperaturen und Drucke angegeben. Dabei ist als Einheit des Druckes 1 Atm. genommen und als Einheit des Volumens dasjenige, welches 1 kg gasförmige Kohlensäure bei 0° und dem Drucke einer Atmospäre einnimmt. Dabei ist $pv = 1$ für $t = 0°$ und $p = 1$. Nur bis zur Temperatur 30° gehören die Zahlen in unser eigentliches Gebiet. Indes sieht man aus dem obigen Verlauf der Kurven, daß es unnatürlich ist, hier eine scharfe Trennung zu machen.

Im Intervall von 1 bis 50 Atm. sind in dieser Tabelle keine Zahlen enthalten und auch in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur, wo sich pv merkwürdig verhält, sind die Beobachtungen hierbei nicht sehr zahlreich. Die Ergänzungen für diese Fälle sind in der Tabelle auf p. 1116 gegeben, welche im übrigen ganz so eingerichtet ist, wie die erste.

Über die rechnerische Verwertung der Zahlen von AMAGAT hat MOLLIER ausführliche Arbeiten und Tabellen publiziert.[2] Auch sonst sind diese Beobachtungen vielfach zur Prüfung von Zustandsgleichungen benutzt worden.

---

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29**. 52. 1893. — [2] R. MOLLIER, Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 751. 1895; Ztschr. f. ges. Kälteindustrie **3**. 7. 1896.

Digitized by Google

Werte von pv

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
1	1,0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,1050	0,1145	0,6800	0,7750	0,8500	0,9200	0,9840	1,0430	1,0960	1,1530	1,2065	1,3800	—	—
75	0,1535	0,1630	0,1800	0,2190	0,6200	0,7470	0,8410	0,9180	1,9880	1,0515	1,1180	1,3185	1,6150	1,8670
100	0,2020	0,2130	0,2285	0,2550	0,3090	0,4910	0,6610	0,7770	0,8725	0,9535	1,0300	1,2590	1,5820	1,8470
125	0,2490	0,2620	0,2785	0,3000	0,3350	0,3950	0,5100	0,6430	0,7590	0,8580	0,9470	1,2050	1,5530	1,8810
150	0,2950	0,3090	0,3260	0,3460	0,3770	0,4190	0,4850	0,5750	0,6805	0,7815	0,8780	1,1585	1,5295	1,8180
175	0,3405	0,3550	0,3725	0,3930	0,4215	0,4570	0,5055	0,5730	0,6515	0,7410	0,8320	1,1230	1,5100	1,8095
200	0,3850	0,4010	0,4190	0,4400	0,4675	0,5000	0,5425	0,5855	0,6600	0,7315	0,8145	1,0960	1,4960	1,8040
225	0,4305	0,4455	0,4655	0,4875	0,5130	0,5425	0,5825	0,6285	0,6815	0,7460	0,8175	1,0835	1,4890	1,8035
250	0,4740	0,4900	0,5100	0,5335	0,5580	0,5865	0,6250	0,6670	0,7135	0,7690	0,8355	1,0810	1,4870	1,8060
275	0,5170	0,5340	0,5545	0,5775	0,6040	0,6330	0,6675	0,7070	0,7515	0,8015	0,8600	1,0885	1,4875	1,8115
300	0,5595	0,5775	0,5985	0,6225	0,6485	0,6765	0,7100	0,7485	0,7900	0,8375	0,8900	1,1080	1,4935	1,8200
350	0,6445	0,6640	0,6850	0,7090	0,7365	0,7650	0,7980	0,8325	0,8725	0,9135	0,9615	1,1565	1,5210	1,8465
400	0,7280	0,7475	0,7710	0,7950	0,8230	0,8515	0,8840	0,9180	0,9560	0,9960	1,0385	1,2175	1,5630	1,8830
450	0,8090	0,8310	0,8550	0,8800	0,9075	0,9365	0,9690	1,0035	1,0400	1,0775	1,1190	1,2880	1,6160	1,9280
500	0,8905	0,9130	0,9380	0,9630	0,9900	1,0210	1,0540	1,0880	1,1250	1,1600	1,2005	1,3620	1,6775	—
550	0,9700	0,9935	1,0200	1,0465	1,0740	1,1035	1,1370	1,1720	1,2085	1,2430	1,2830	1,4400	1,7450	—
600	1,0495	1,0730	1,0995	1,1275	1,1570	1,1865	1,2190	1,2540	1,2900	1,3265	1,3655	1,5180	1,8120	—
650	1,1275	1,1530	1,1800	1,2075	1,2375	1,2680	1,3010	1,3360	1,3725	1,4085	1,4475	1,5960	1,8835	—
700	1,2055	1,2325	1,2590	1,2890	1,3190	1,3500	1,3825	1,4170	1,4535	1,4900	1,5285	1,6760	1,9560	—
750	1,2815	1,3105	1,3395	1,3700	1,4000	1,4315	1,4640	1,4985	1,5335	1,5705	1,6100	1,7565	2,0330	—
800	1,3580	1,3870	1,4170	1,4475	1,4790	1,5105	1,5435	1,5780	1,6140	1,6505	1,6890	1,8355	2,1080	—
850	1,4340	1,4625	1,4935	1,5245	1,5570	1,5885	1,6225	1,6575	1,6925	1,7285	1,7680	1,9150	2,1860	—
900	1,5090	1,5385	1,5685	1,6000	1,6325	1,6650	1,6995	1,7345	1,7710	1,8075	1,8460	1,9940	2,2600	—
950	1,5830	1,6115	1,6430	1,6740	1,7065	1,7395	1,7745	1,8100	1,8470	1,8845	1,9230	2,0720	2,3350	—
1000	1,6560	1,6850	1,7160	1,7480	1,7800	1,8140	1,8475	1,8840	1,9210	1,9590	1,9990	2,0720	—	—

Digitized by Google

Werte von pv

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
31	0,7380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	0,7100	0,7860	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	0,6930	0,7750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	0,0750	0,7640	0,8350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0,0790	0,7420	0,8170	0,8820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	0,7050	0,7895	0,8590	0,8750	0,8920	0,9235	—	—	—	—	—	—
44	—	0,6490	0,7490	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0,1050	0,7380	0,8190	0,8350	0,8525	0,8880	0,9520	0,0110	1,0660	—	—	—
48	0,1050	—	0,7060	0,7980	—	—	0,8670	0,9380	0,9995	1,0520	—	—	—
50	—	0,1145	0,6800	0,7750	0,7920	0,8155	0,8525	0,9210	0,9840	1,0480	1,0980	1,1585	1,2070
53	—	—	0,6870	0,7460	—	—	0,8800	0,9020	0,9680	1,0280	1,0850	1,1420	1,1960
55	—	—	0,6020	0,7260	0,7455	0,8720	0,8185	0,8890	0,9570	1,0185	1,0760	1,1240	1,1785
56	—	—	0,5800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
57	—	—	0,1480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	0,1520	0,6680	0,6985	0,7245	0,7720	0,8555	0,9295	0,9940	1,0540	1,1180	1,1710
65	—	—	—	0,5950	0,6290	0,6690	0,7260	0,8200	0,8990	0,9690	1,0825	1,0980	1,1530
68	—	—	—	0,5850	0,5780	0,6310	0,6950	0,7970	0,8810	0,9580	1,0190	1,0810	1,1420
70	—	—	—	0,4800	0,5400	0,6020	0,6730	0,7820	0,8685	0,9480	1,0100	1,0780	1,1350
71	—	—	—	0,2850	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	—	—	—	0,2230	0,4910	—	—	—	—	—	—	—	—
73	—	—	—	—	0,4600	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	—	—	0,2190	0,4050	0,5810	—	—	—	—	—	—	—
74,5	—	—	—	—	0,3400	—	—	—	—	—	—	—	—
75	—	—	—	0,2190	0,2680	0,5100	0,6130	0,7410	0,8360	0,9170	0,9880	1,0585	1,1180
76	—	—	—	—	0,2495	0,4850	—	—	—	—	—	—	—
78	—	—	—	0,2205	0,2410	0,4200	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	0,2225	—	0,3180	0,5400	0,7000	0,8030	0,8900	0,9660	1,0885	1,1005
82	—	—	—	—	—	0,2810	0,5030	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	—	—	0,2670	0,4850	0,6510	0,7690	0,8680	0,9425	1,0185	1,0885
90	—	—	—	—	—	0,2650	0,3410	0,5990	0,7840	0,8350	0,9190	0,9985	1,0655
95	—	—	—	—	—	—	0,3140	0,5460	0,6980	0,8660	0,8960	0,9785	1,0480
100	—	—	—	—	—	—	0,3090	0,4910	0,6610	0,7770	0,8720	0,9540	1,0305
110	—	—	—	—	—	—	0,3130	0,4170	0,5880	0,7210	0,8649	0,9140	0,9970

Digitized by Google

B. Schwefelkohlenstoff.

8. BATTELLI[1] hat die Isothermen für Schwefelkohlenstoffdampf innerhalb weiter Grenzen der Temperatur und des Druckes bestimmt. Seine Resultate lassen sich gut darstellen mit der etwas modifizierten Formel von CLAUSIUS,

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{m T^{-\mu} + n T^{\nu}}{(v + \beta)^2},$$

in welcher, wenn die Drucke in Millimeter Hg und die Volumina von 1 g Substanz in Kubikzentimetern ausgedrückt werden, die Konstanten folgende Werte haben:

$R = 819{,}71$	$\mu = 0{,}32021$
$\alpha = 0{,}684$	$n = 95{,}877$
$\beta = 0{,}327$	$\nu = 1{,}9420$
$m = 12868324$	

Die beobachteten zusammengehörigen Werte von p, v, t ($= T - 273$) sind folgende:

$t = -29{,}34^0$

p mm Hg	v ccm
7,6	26310,2
9,7	20482,8

$t = -23{,}41^0$

p	v
24,9	3214,0
29,8	2831,2

$t = -14{,}01^0$

p	v
43,8	4836,02
52,5	4631,64
64,8	3256,31

$t = -8{,}34^0$

p	v
59,6	3641,52
67,8	3204,25
75,6	2865,71
86,4	2496,35

$t = -3{,}06^0$

p	v
84,0	2631,25
95,4	2320,38
103,0	2140,76
112,2	1959,83

$t = +3{,}23^0$

p	v
82,5	2741,44
90,9	2488,65
102,8	2202,34
114,6	1965,46
124,5	1804,83
132,5	1696,53
147,2	1521,33

$t = 8{,}26^0$

p	v
114,6	2001,32
132,4	1731,64
152,6	1500,49
162,6	1412,56
182,4	1251,33

$t = 12{,}48^0$

p	v
126,9	1837,48
143,6	1624,35
166,5	1396,35
180,1	1288,74
217,1	1066,20

$t = 16{,}37^0$

p	v
138,5	1703,20
164,2	1436,59
192,2	1225,27
229,3	1025,84
257,0	912,02

$t = 22{,}44^0$

p	v
168,5	1431,61
200,0	1206,26
221,6	1086,46
249,2	964,88
262,0	916,26
287,0	834,26
316,7	756,22
324,0	733,04

$t = 57{,}08^0$

p	v
216,5	1031,42
336,5	798,31
441,0	607,45
555,0	480,24
632,0	421,37
699,0	380,32
899,0	294,27
1029,0	256,48
1071,0	246,05

$t = 78{,}82^0$

p	v
396	720,26
548	520,32
714	398,32
982	287,75
1147	245,26
1358	206,21
1599	174,26
1828	152,41
2000	137,21

[1] A. BATTELLI, Mem. dell. Acc. di Torino (2) 41. 1. 1890; (2) 42. 1. 1891.

Digitized by Google

$t = 99{,}24^0$

p	v
416	726,35
724	416,21
1096	273,27
1346	221,35
1615	183,26
2153	136,21
2469	118,26
2864	101,29
3121	92,316
3344	85,683

$t = 130{,}48^0$

p	v
672	486,37
1002	325,26
1544	210,00
2002	160,35
2734	116,27
3266	96,451
3697	84,574
4340	71,256
5576	54,268
6319	47,278
6449	46,162

$t = 159{,}10^0$

p	v
828	421,46
1910	181,34
2486	138,27
3460	98,31
4681	71,345
5655	58,269
7734	41,388
10172	30,200
10616	28,704

$t = 171{,}52^0$

p	v
760	476,26
1718	208,52
2893	121,56
3966	87,650
4840	71,124
5656	60,050
7942	41,563
9780	32,862
12389	24,874
12816	23,892

$t = 183{,}48^0$

p	v
890	415,28
2751	132,15
4100	87,346
6866	50,428
7912	43,268
10205	29,314
14410	21,650
17311	17,106

$t = 193{,}05^0$

p	v
1068	354,26
2446	152,38
3962	92,216
7415	47,671
14779	21,614
18770	15,965
20610	14,044
20992	13,681

$t = 209{,}32^0$

p	v
963	406,27
1933	201,315
3741	102,253
6600	56,346
11303	31,264
21173	14,338
26030	10,766
27068	10,094

$t = 217{,}35^0$

p	v
1295	306,214
2350	167,343
4417	87,458
9110	40,656
12110	27,958
19941	16,241
26903	10,641
28608	9,702

$t = 229{,}41^0$

p	v
1305	312,856
2757	146,348
5570	70,456
9480	40,021
17123	20,408
25901	11,964
33003	8,121
35391	7,040

$t = 262{,}8^0$

p	v
8570	43,358
15473	25,362
29789	11,346
45338	5,624
47605	4,915
49502	4,218
50230	3,891

$t = 271{,}6^0$

p	v
13748	29,194
20916	18,442
41457	7,214
52197	4,216
53950	3,603
54372	3,110

$t = 272{,}6^0$

p	v
9963	42,158
18366	21,256
38541	8,141
48216	6,983
51243	4,607
53825	3,794
54201	3,584
54911	3,145
55058	2,938

$t = 273{,}0^0$

p	v	p	v
44800	6,311	55216	2,952
52415	4,046	55324	2,718
54933	3,311		

TUMLIRZ[1] hat die BATTELLIschen Beobachtungen nach der von ihm abgeleiteten Formel

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{K}{v^2}\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b^2}{4\sqrt{2}\cdot v^2}}\right)$$

berechnet und sowohl im dampfförmigen, wie im flüssigen Zustand guten Anschluß der Formel mit den Beobachtungen erhalten.

[1] O. TUMLIRZ, Wien. Ber. 111. (IIa) 524. 1902.

Digitized by Google

C. Stickstoff.

9. Sehr ausgedehnte Messungen über Stickstoff als Gas, d. h. oberhalb der kritischen Temperatur liegen von AMAGAT[1] vor, der bis zu Drucken von 3000 Atm. die Kompressibilität beobachtet hat. Diese werden im Bd. I dieses Handbuches behandelt.

Für Stickstoff als ungesättigten Dampf, d. h. unterhalb der kritischen Temperatur liegen in bezug auf das Verhalten gegenüber dem MARIOTTEschen Gesetz nur einige Messungen von BESTELMEYER und VALENTINER[2] vor. Die Messungen bezogen sich auf die Temperaturen zwischen -188 und $-181{,}60^0$ und auf Drucke bis zu 130 cm Hg. Bei jeder Temperatur nahm das Produkt pv mit wachsendem Drucke linear ab. Wird der Druck in cm Hg gemessen und bedeutet T die absolute Temperatur, v das Volumen des Stickstoffes, bezogen auf das Volumen bei 0^0 und 76 cm Hg, so lassen sich die Beobachtungen darstellen durch

$$pv = 0{,}27774\,T - (0{,}03202 - 0{,}000253\,T)p \quad .$$

Es ergab sich z. B. bei den

Drucken (cm Hg)	Temperatur T	pv
15,85	81,44	22,449
107,09	81,69	21,469
81,86	84,78	22,591
132,38	85,39	22,342

D. Wasser.

10. BATTELLI[3] hat die Isothermen des Wasserdampfes innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur bis über die kritische Temperatur hinaus untersucht. Die Gesamtheit seiner Beobachtungen ließ sich durch die etwas modifizierte CLAUSIUSsche Zustandsgleichung darstellen, der er die Form gab

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{m\,T^{-\mu} + \nu\,T^{\nu}}{(v + \beta)^2} \quad .$$

In dieser haben die sieben Konstanten folgende Werte, wenn als Masse des Gases 1 g, als Volumeneinheit Kubikzentimeter, als Druckeinheit 1 mm Hg genommen werden[4]:

$$R = 3430{,}92 \qquad m = 57288567$$
$$\alpha = 0{,}742 \qquad n = 7711{,}6$$
$$\beta = 1{,}137 \qquad \mu = 0{,}22015$$
$$\nu = 0{,}12235$$

Indes hat TUMLIRZ[5] gezeigt, daß die Beobachtungen von BATTELLI mit einer Genauigkeit, die sich im Mittel auf 0,3131 % beläuft, durch die viel einfachere Formel

$$p(v + 0{,}008402) = 3{,}4348\,T$$

---

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29.** 39. 1893. — [2] A. BESTELMEYER und S. VALENTINER, Ber. Münch. Akad. math.-phys. Klasse **33.** 743. 1904. — [3] A. BATTELLI, Mem. Acc. di Torino (2) **42.** 25. 1892. — [4] Die Konstanten der CLAUSIUSschen Formel aus den BATTELLIschen Beobachtungen berechnet A. MANAIRA, Nuov. Cim. (4) **2.** 365. 1895. — [5] O. TUMLIRZ, Wien. Ber. (IIa) **108.** 1058. 1899.

Digitized by Google

darstellen lassen, wenn v das Volumen von 1 kg in Kubikmetern ist. In der Nähe der Sättigung gilt allerdings diese Formel nicht.

Die Beobachtungen von BATTELLI sind folgende:

$t = -6{,}16^\circ$

p	v
2,16	426153
2,30	327241

$t = +1{,}32^\circ$

p	v
3,01	315662
4,77	197853

$t = +6{,}24^\circ$

p	v
4,14	233351
6,87	139832

$t = +9{,}72^\circ$

p	v
4,31	203452
8,66	112283

$t = 14{,}91^\circ$

p	v
7,12	139941
12,34	80311,4

$t = 21{,}05^\circ$

p	v
7,75	130584
12,89	78431,8
18,07	55746,4

$t = 27{,}15^\circ$

p	v
8,98	114725
17,75	58261,7
25,96	39534,2

$t = 57{,}01^\circ$

p	v
19,48	58335,3
39,57	28642,8
79,40	14262,4
129,14	8738,90

$t = 78{,}52^\circ$

p	v
67,57	17851,9
125,11	9638,48
250,40	4803,28
321,22	3742,53
330,78	3632,41

$t = 99{,}60^\circ$

p	v
159,61	7986,45
322,26	3958,80
525,47	2421,19
640,78	1981,36
749,12	1690,46

$t = 130{,}32^\circ$

p	v
325,9	3897,423
671,4	2047,326
1481,7	925,314
1872,9	728,482
2060,1	661,534

$t = 144{,}21^\circ$

p	v
393,3	3620,412
788,6	1804,252
1511,4	937,564
2756,2	510,318
3061,9	457,233

$t = 182{,}90^\circ$

p	v
708,7	2204,262
1518,1	1021,215
2903,1	531,649
5990,7	256,348
6952,2	218,314
7888,8	195,316
7971,4	187,622

$t = 202{,}21^\circ$

p	v
943,6	1725,812
1714,8	941,536
3111,4	515,864
6910,1	226,418
11592,6	133,169
12181,1	125,372

$t = 231{,}41^\circ$

p	v
1061,4	1621,374
2184,6	784,816
4090,3	416,159
7890,6	211,356
13005,4	125,348
20012,4	78,516
21272,1	72,415

$t = 311{,}2^\circ$

p	v
70376	21,206
72630	20,312
75937	18,964
79316	17,912
79464	17,134

$t = 333{,}6^\circ$

p	v
74831	21,114
88536	16,374
95314	14,475
102819	12,478
104033	11,025

$t = 358{,}7^\circ$

p	v
87695	18,314
105041	14,005
122023	10,364
133002	8,271
138714	6,123

$t = 361{,}9^\circ$

p	v
99164	15,394
114137	12,269
129046	9,268
139664	7,498
143235	6,183

$t = 363{,}1^\circ$

p	v
130034	9,314
145686	5,781
146403	5,401
146688	4,916

$t = 371{,}6^\circ$

p	v
131582	9,532
154973	4,958
157834	3,834
169805	3,024

$t = 375{,}1^\circ$

p	v
140993	8,196
156102	5,473
163045	3,612
167715	3,284
174836	3,012

Digitized by Google

11. Knoblauch, Linde, Klebe[1] haben mit großen Mitteln zusammengehörige Werte von v und p zwischen den Temperaturen 100^0 bis 180^0 gemessen, indem sie gewogene Mengen Wasser in einem großen konstanten Volumen (um Oberflächenwirkungen zu reduzieren) verdampften und überhitzten. Die von ihnen erhaltenen Zahlen sind im folgenden zusammengestellt. Die Drucke p sind in kg/m² ausgedrückt, die Volumina in Kubikzentimetern pro 1 g.

t (C°)	v (überhitzt) in Kubikzentimeter pro 1 g			
	$p = 20000 \frac{kg}{m^2}$	$p = 40000 \frac{kg}{m^2}$	$p = 60000 \frac{kg}{m^2}$	$p = 80000 \frac{kg}{m^2}$
120	903,3	—	—	—
130	928,8	—	—	—
140	954,3	—	—	—
150	979,4	480,7	—	—
160	1004,5	494,1	323,6	—
170	1029,4	507,3	332,9	245,4
180	1054,2	520,3	342,1	252,7

Die Nähe der Kondensation bedingt keine besonders starke Abweichung vom Gasgesetz.

Die Beobachtungen lassen sich auch durch die einfache Formel von Tumlirz:

$$pv = BT - Cp$$

darstellen, wo $B = 47,10$, $C = 0,016$ ist (die spezifischen Volumina sind dabei in m^3/kg gemessen). Genauer wird der Anschluß durch die Formel:

$$pv = BT - p(1 + ap)\left[C\left(\frac{373}{T}\right)^3 - D\right] \quad ,$$

$$B = 47,10 \quad , \quad a = 0,000002 \quad , \quad C = 0,031 \quad , \quad D = 0,0052 \quad .$$

Auf die Beobachtungen von Ramsay und Young[2] sei nur hingewiesen.

E. Äthylen.

12. Amagat[3] hat die Isothermen des Äthylens zwischen den Temperaturen 0^0 bis $198,5^0$ und den Drucken 1 Atm. bis 1000 Atm. bestimmt. In der Tabelle, p. 1122, ist das Produkt pv angegeben. Als Einheit des Druckes ist 1 Atm., als Einheit des Volumens dasjenige angenommen, welches 1 kg Äthylen bei 1 Atm. Druck und 0^0 erfüllt, so daß $pv = 1$ ist für $p = 1$ Atm. und $t = 0^0$.

13. Da in dem Druckintervall von 1 bis 50 Atm. in umstehender Tabelle keine Zahlen angegeben sind und da in der Nähe der kritischen Temperatur ($9,2^0$) das Produkt pv sich eigentümlich verhält, so sind in der folgenden Tabelle (p. 1123) Ergänzungen gegeben, die im übrigen sich der ersten Tabelle vollkommen anschließen.

---

[1] O. Knoblauch, R. Linde, H. Klebe, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgegeben vom Verein deutscher Ingenieure, Heft 21. Berlin 1905. — [2] W. Ramsay und S. Young, Phil. Trans. 1892 A, p. 107. — [3] E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**. 46. 1893.

Digitized by Google

Werte von pv

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	187,5°	198,5°
1	1,0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,1755	0,4200	0,6290	0,7310	0,8140	0,8375	0,9535	1,0175	1,0770	1,1350	1,1920	1,3786	1,6520
75	0,2425	0,2655	0,3110	0,4300	0,5805	0,7045	0,8000	0,8815	0,9550	1,0260	1,0940	1,3056	1,6140
100	0,3100	0,3305	0,3600	0,4030	0,4705	0,5665	0,6680	0,7620	0,8465	0,9265	1,0050	1,2426	1,5800
125	0,3750	0,3950	0,4225	0,4530	0,4990	0,5550	0,6245	0,7090	0,7920	0,8690	0,9450	1,2030	1,5540
150	0,4405	0,4595	0,4850	0,5150	0,5505	0,5945	0,6490	0,7090	0,7760	0,8490	0,9240	1,1780	1,5400
175	0,5040	0,5230	0,5475	0,5770	0,6090	0,6480	0,6920	0,7435	0,7980	0,8575	0,9245	1,1670	1,5350
200	0,5650	0,5850	0,6095	0,6380	0,6690	0,7030	0,7440	0,7895	0,8380	0,8900	0,9460	1,1740	1,5368
225	0,6270	0,6475	0,6720	0,6995	0,7285	0,7615	0,7985	0,8041	0,8855	0,9345	0,9860	1,1956	1,5400
250	0,6870	0,7080	0,7325	0,7590	0,7880	0,8200	0,8560	0,8955	0,9370	0,9880	1,0315	1,2284	1,5690
300	0,8055	0,8270	0,8520	0,8780	0,9075	0,9390	0,9720	1,0085	1,0475	1,0885	1,1380	1,3100	1,6276
350	0,9229	0,9440	0,9690	0,9955	1,0250	1,0555	1,0857	1,1205	1,1580	1,1990	1,2420	1,4060	1,7010
400	1,9365	1,0585	1,0840	1,1115	1,1405	1,1705	1,2020	1,2350	1,2725	1,3185	1,3560	1,5104	1,7900
450	1,1465	1,1705	1,1975	1,2255	1,2550	1,2855	1,3175	1,3505	1,3865	1,4255	1,4660	1,6150	1,8858
500	1,2555	1,2800	1,3075	1,3370	1,3670	1,3985	1,4310	1,4645	1,5000	1,5360	1,5775	1,7212	1,9846
550	1,3640	1,3895	1,4165	1,4465	1,4770	1,5090	1,5420	1,5765	1,6115	1,6470	1,6855	1,8290	2,0808
600	1,4725	1,4985	1,5250	1,5555	1,5865	1,6180	1,6520	1,6865	1,7215	1,7570	1,7950	1,9370	2,1010
650	1,5785	1,6035	1,6325	1,6630	1,6930	1,7265	1,7610	1,7950	1,8305	1,8665	1,9085	2,0450	2,2050
700	1,6835	1,7090	1,7375	1,7680	1,7995	1,8330	1,8670	1,9015	1,9365	1,9785	2,0115	2,1520	2,3090
750	1,7865	1,8130	1,7420	1,8725	1,9050	1,9385	1,9720	2,0080	2,0420	2,0800	2,1190	2,2604	2,5080
800	1,8880	1,9165	1,9460	1,9770	2,0100	2,0425	2,0775	2,1130	2,1495	2,1865	2,2245	2,3684	2,6060
850	1,9900	2,0190	2,0495	2,0815	2,1140	2,1475	2,1820	2,2185	2,2555	2,2925	2,3300	2,4762	2,7104
900	2,0905	2,1215	2,1530	2,1850	2,2175	2,2505	2,2865	2,3225	2,3595	2,3970	2,4345	2,5848	2,8140
950	2,1900	2,2215	2,2525	2,2865	2,3200	2,3545	2,3900	2,4265	2,4635	2,5005	2,5390	2,6916	—
1000	2,3209	2,3205	2,3585	2,3870	2,4215	2,4565	2,4925	2,5290	2,5660	2,6035	2,6425	2,7980	—

Digitized by Google

Werte von pv

p (Atm.)	0°	5°	7,5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
36	0,6340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0,6165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	0,5955	0,6490	0,6735	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	0,6820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0,5330	0,6155	0,6425	0,6685	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	0,1610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	0,1570	0,5730	0,6085	0,6370	0,7320	—	—	—	—	—	—	—	—
43	0,1580	0,5470	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	0,1600	0,5150	0,5675	0,6030	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0,4770	—	—	0,6980	—	—	—	—	—	—	—	—
46	0,1645	0,1890	0,5100	0,5620	0,6840	—	—	—	—	—	—	—	—
47	—	0,1850	0,4670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	0,1695	0,1855	0,3300	0,5075	—	—	0,8300	—	—	—	—	—	—
49	—	0,1875	0,2150	0,4700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,1755	0,1900	0,2075	0,4200	0,6290	0,7310	0,8140	0,8865	—	—	—	—	—
51	—	—	—	0,2900	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	0,1810	0,1945	0,2060	0,2400	0,5975	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	0,2090	0,2290	0,5610	0,6905	0,7810	0,8595	0,9290	—	—	—	—
56	—	0,2050	0,2125	0,2270	0,5235	—	—	—	—	0,9850	—	—	—
58	—	—	0,5180	0,2285	0,4805	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0,2025	0,2145	—	0,2815	0,4300	0,6195	0,7285	0,8170	0,8925	0,9630	1,0285	1,0920	1,1530
65	—	—	—	—	0,3310	0,5500	0,6805	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	0,3110	0,4830	0,6310	0,7430	0,8315	0,9090	0,9795	—	—
75	0,2425	0,2535	—	0,2655	0,8110	0,4030	0,5805	0,7045	0,8000	0,8815	0,9550	1,0260	1,0940
80	0,2565	—	—	0,2785	0,3165	0,3990	0,5390	0,6660	0,7670	0,8555	0,9310	1,0050	1,0755
90	—	—	—	—	0,3370	0,3915	0,4875	0,6060	0,7090	0,8035	0,8840	—	—
100	0,3100	—	—	0,3305	0,3600	0,4030	0,4710	0,5655	0,6680	0,7620	0,8465	0,9265	1,0050

Digitized by Google

F. Äther.

14. Ramsay und Young[1] haben für Äther mittels eines dem Andrewsschen ähnlichen Apparats die Isothermen für ungesättigten Dampf bis über die kritische Temperatur hinaus beobachtet. In der folgenden Tabelle sind für jede Temperatur zu den Drucken (in Millimeter Hg) nicht die spezifischen Volumina angegeben, sondern die Dampfdichten, bezogen auf $H_2 = 2$, d. h. das Verhältnis des Gewichts von 1 ccm Dampf zu dem Gewicht von 1 ccm H_2 bei demselben Drucke und derselben Temperatur. Wenn das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz gültig wäre, müßten alle diese Zahlen = 37 sein, entsprechend der Formel $(C_2H_5)_2O$.

Drucke mm	Temperaturen 50°	100°	120°	150°	175°	185°	190°	192°	193°	193,8°	195°	197°	200°	205°	210°	228°
900	38,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	39,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1100	39,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	39,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38,35	—	—	—	—	37,9
2800	—	40,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3000	—	41,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3200	—	41,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	41,86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3600	—	42,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3800	—	42,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4000	—	42,48	41,35	40,55	39,81	39,6	—	—	—	—	39,45	—	—	—	—	38,75
4200	—	44,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4400	—	43,61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4600	—	44,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4800	—	44,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6000	—	—	43,9	42,55	44,85	40,95	40,1	—	—	—	40,5	—	—	—	—	39,3
8000	—	—	47,85	45	48	42,45	42,1	—	—	—	41,9	—	—	—	—	40,8
10000	—	—	—	47,95	45	44,05	43,7	—	—	43,5	43,4	—	—	—	—	41,95
12000	—	—	—	51,57	47,8	46,05	45,55	45,45	—	45,25	45,05	—	—	—	—	43,05
14000	—	—	—	—	50,05	48,5	47,65	47,5	47,4	47,25	47,05	—	—	—	—	44,45
16000	—	—	—	—	53,7	51,15	50,15	49,95	49,7	49,55	49,4	—	—	—	47,2	45,85
18000	—	—	—	—	59	54,65	53,2	52,8	52,5	52,40	52	51,5	51	50	49,2	47,45
20000	—	—	—	—	67,45	58,6	57,2	56,9	56,0	55,85	55,3	54,6	53,95	52,55	51,5	49,15
22000	—	—	—	—	—	67,1	62,9	61,5	61,0	60,50	59,9	58,95	75,5	55,75	54,25	51,2
24000	—	—	—	—	—	—	72,0	64,5	68,15	67,45	66,05	64,45	62,45	59,8	57,6	53,6
26000	—	—	—	—	—	—	—	88,9	83,8	81	77,45	73,55	69,5	64,9	61,9	56,5
28000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97,6	82,45	72,85	67,4	59,85
30000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,9	75,5	63,9
32000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89,5	68,65
34000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	108,4	74,55
36000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82,5
38000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94,4
40000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	104,2
42000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110,5

[1] W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 1887. p. 56.

Digitized by Google

15. Auch BATTELLI[1] hat die Isothermen von Ätherdampf innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur untersucht. Seine Beobachtungen lassen sich durch die etwas modifizierte Formel von CLAUSIUS darstellen:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{m T^{-\mu} - n T^{\nu}}{(v + \beta)^2} \quad .$$

Drückt man die Volumina in Kubikzentimetern aus, und die Drucke in Millimetern Hg, und nimmt man 1 g der Substanz an, so haben die Konstanten folgende Werte:

$R = 832{,}01$	$m = 8134004$
$\alpha = 1{,}098$	$n = 243{,}8$
$\beta = 0{,}764$	$\mu = 0{,}19302$
	$\nu = 0{,}40101$

Die beobachteten Zahlen sind folgende:

$t = -28{,}41^0$

p mm Hg	v ccm
32,7	6281,45
36,5	5564,361

$t = -21{,}22^0$

p	v
37,4	5591,34
56,2	3711,482

$t = -12{,}66^0$

p	v
54,1	3994,50
74,8	2891,38
94,3	2282,415

$t = -5{,}34^0$

p	v
58,2	3828,42
101,1	2200,01
140,0	1581,361

$t = +2{,}92^0$

p	v
61,3	3725,11
121,5	1874,41
210,6	1076,538

$t = +6{,}84^0$

p	v
147,0	1574,252
251,0	917,571

$t = 8{,}42^0$

p	v
159,2	1462,562
270,0	858,268

$t = 10{,}68^0$

p	v
91,5	2561,374
189,6	1236,237
297,0	784,548

$t = 14{,}04^0$

p	v
64,5	3689,25
116,8	2084,25
241	987,440
243	684,168

$t = 26{,}53^0$

p	v
259	951,889
568,8	426,483

$t = 57{,}22^0$

p	v
202	1349,360
439	621,309
736	364,862
1573	165,341
1612	160,348

$t = 78{,}94^0$

p	v
231,6	1245,189
789	591,358
918	312,310
1880	146,830
2476	109,722
2967	88,714

$t = 99{,}38^0$

p	v
230	958,314
609	501,316
1198	250,760
2270	128,440
4261	64,420
4852	55,012

$t = 130{,}20^0$

p	v
365	914,363
770	428,354
1637	198,360
2842	111,280
4921	61,340
7263	38,920
9066	29,360
9188	28,732

$t = 158{,}85^0$

p	v
750	471,316
1450	241,331
2734	125,330
5173	63,110
9317	31,830
13440	19,430
15316	15,817

$t = 171{,}40^0$

p	v
766	474,342
1829	196,312
3387	103,331
6680	49,252
13358	20,831
17611	13,428
18536	11,668

[1] A. BATTELLI, Mem. della Acc. di Torino (2) 40. 116. 1890.

Digitized by Google

$t = 158{,}15^0$		$t = 192{,}25^0$		$t = 206{,}45^0$.	
p	v	p	v	p	v
882	421,314	823	463,314	1390	281,456
1866	197,811	1681	224,316	2484	156,458
3381	106,350	3172	116,316	4013	95,364
7024	48,310	5938	59,312	8493	41,567
16313	14,682	11301	28,341	11512	29,314
20998	10,234	21124	10,940	20883	12,564
22452	8,745			25240	8,045
				28096	4,568
				34508	3,156

Für eine Reihe von Temperaturen zwischen 100 und 206° hat MACK[1] die Isothermen des Äthers gemessen, aber nur bei so hohen Drucken, daß der Äther bei diesen flüssig war. Sie kommen also, ebenso wie die Versuche von AMAGAT[2] über flüssigen Äther hier nicht in Betracht.[3]

G. Methylalkohol.

16. RAMSAY und YOUNG[4] haben mittels eines dem ANDREWSschen ähnlichen Apparats die Abweichungen des ungesättigten Dampfes von Methylalkohol von den Gesetzen von MARIOTTE und GAY-LUSSAC bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Dampfdichten (bezogen auf $H = 1$) angegeben, wie sie aus den Beobachtungen des Volumens berechnet wurden. Die Zahlen geben also das Gewicht von 1 ccm Dampf bei dem angegebenen Drucke und bei der angegebenen Temperatur, dividiert durch das Gewicht von 1 ccm H_2 bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur. Wenn das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz richtig wäre, müßten alle diese Zahlen konstant $= 16$ sein, entsprechend der Formel CH_3OH.

Druck mm	Temperaturen									
	100°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°	200°
2000	16,800	16,455	16,35	16,30	16,26	16,24	16,22	16,20	16,16	16,12
4000	—	17,65	17,27	17,00	16,80	16,64	16,57	16,46	16,40	16,33
6000	—	—	18,48	17,83	17,40	17,15	16,96	16,80	16,72	16,60
8000	—	—	—	19,16	18,25	17,82	17,54	17,06	17,06	16,90
10000	—	—	—	—	19,55	18,69	18,12	17,74	17,43	17,22
12000	—	—	—	—	—	19,86	18,90	18,32	17,92	17,59
14000	—	—	—	—	—	—	19,90	19,06	18,48	18,01
16000	—	—	—	—	—	—	21,18	19,97	19,08	18,50
18000	—	—	—	—	—	—	—	21,10	19,86	19,02
20000	—	—	—	—	—	—	—	22,46	20,80	19,73
24000	—	—	—	—	—	—	—	—	23,40	21,32
28000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,76

[1] E. MACK, C. R. **132**. 952. 1035. 1080. 1901. — [2] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29**. 505. 1893. — [3] Eine sehr genaue Methode zur Messung der Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz auch bei sehr kleinen Druckunterschieden hat STEELE (Journ. Chem. Soc. **81**. 1076. 1902; Beibl. **27**. 927. 1903) angegeben und auf Äther und Benzol angewendet. Wird z. B. das Produkt pv bei 198,5 mm und konstanter Temperatur = 1000 gesetzt, so fand er:

p	pv	
	Benzol	Äther
198,5 mm	1000	1000
126,6	1001,67	1001,27
75,88	1002,63	1001,78
40,05	1003,2	1002,41

— [4] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Trans. 1887. p. 313.

Digitized by Google

Druck mm	Temperaturen										
	210°	220°	225°	230°	232°	234°	236°	238°	239°	239,5°	240°
2000	—	—	—	16,01	—	—	—	—	—	—	16
4000	—	—	—	16,11	—	—	—	—	—	—	16,02
6000	—	—	—	16,22	—	—	—	—	—	—	16,16
8000	—	—	—	16,42	—	—	—	—	—	—	16,30
10000	—	—	—	16,64	—	—	—	—	—	—	16,45
12000	—	—	—	16,86	—	—	—	—	—	—	16,63
14000	—	—	—	17,15	—	—	—	—	—	—	16,85
16000	18,14	17,80	17,62	17,43	17,39	17,31	17,22	17,18	—	—	17,14
18000	18,55	18,12	17,14	17,77	17,67	17,60	17,52	17,42	—	—	17,30
20000	19	18,45	18,24	18,04	17,98	17,89	17,81	17,74	—	—	17,66
24000	20,05	19,38	19,05	18,80	18,70	18,60	18,52	18,41	—	—	18,35
28000	21,64	20,52	20,08	19,70	19,57	19,42	19,28	19,16	—	—	19
32000	24	22,10	21,40	20,84	20,63	20,43	20,25	20,08	—	—	19,93
36000	28 (?)	24,18	23,16	22,26	21,98	21,72	21,46	21,25	21,15	—	21,04
40000	—	27,60	25,43	24,06	23,68	23,24	22,90	22,60	22,44	—	22,30
44000	—	—	29,26	26,81	26,10	25,48	24,90	24,40	24,15	—	23,93
48000	—	—	—	31,60	29,81	28,65	27,60	26,72	26,30	—	25,90
52000	—	—	—	—	37,50	34,38	32,20	30,40	29,60	29,20	28,82
56000	—	—	—	—	—	—	—	—	35,48	34,80	34,27
58000	—	—	—	—	—	—	—	—	42,46	40,90	40

H. Äthylalkohol.

17. Ramsay und Young[1] haben die Isothermen des Alkohols bestimmt. Im folgenden sind die spezifischen Volumina (Volumina von 1 g in Kubikzentimetern) und die Dampfdichten (bezogen auf $H_2 = 2$) angegeben. Wenn der Alkoholdampf dem Mariotteschen Gesetz genau folgte, müßte die Dampfdichte sich überall = 23 ergeben, entsprechend der Formel C_2H_5OH.

$t = 90^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte (H = 1)
993	483,5	23,47
1085	441,4	23,54
1163	410,0	23,65

$t = 100^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
1385	357,3	23,94
1598	340,1	23,43
1650	293,5	23,83

$t = 110^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
1429	357,4	23,30
1996	218,2	23,76
2342	207,9	24,43

$t = 120^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
2725	185,7	24,13
2942	170,2	24,40
3142	157,1	24,73
3185	154,0	24,94

$t = 130^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
2930	178,0	24,01
3479	147,1	24,45
3835	131,5	24,81
4220	117,4	25,27
4279	115,1	25,43

$t = 140^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3012	178,1	23,92
3978	131,5	24,52
4749	108	25,01
5428	92,32	25,66
5653	87,99	25,92

[1] W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 1886. p. 151.

Digitized by Google

$t = 150^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3127	178,0	23,10
4128	131,5	24,20
4933	108,0	24,65
6163	84,48	25,23
6916	72,63	26,17
7353	66,39	26,92

$t = 160^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
5105	108,1	24,38
6915	76,57	25,42
8334	61,17	26,38
9140	54,18	27,17
9390	51,72	27,70

$t = 170^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3301	178,1	23,39
4158	155	23,72
5261	108,1	24,19
7131	76,59	25,20
9704	53,41	26,56
10950	45,59	27,58
11663	41,67	28,39
11816	40,39	28,49

$t = 180^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3381	178,1	23,35
4277	155,0	23,60
5400	108,2	24,10
6780	84,55	24,57
8990	61,20	25,58
11484	45,60	26,81
13133	37,77	28,27
14183	33,37	29,28
14725	31,52	30,33

$t = 190^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3486	178,2	23,14
4647	131,7	23,50
6498	92,44	23,96
10553	53,44	25,50
13805	37,78	27,58
15006	33,88	28,30
16364	29,97	29,59
17279	27,62	30,15
18104	25,29	31,42

$t = 200^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3559	178,2	23,15
4758	131,7	23,46
6628	92,46	23,98
10836	53,46	25,31
14444	37,79	26,94
15701	33,89	27,63
17140	29,97	28,15
18494	26,85	29,60
19295	25,29	30,11
20814	22,12	31,94
21798	20,95	32,74
12015	12,82	33,68

$t = 210^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3628	178,2	23,70
4873	131,7	23,38
6791	92,47	23,90
11193	53,47	25,08
14942	37,80	26,58
16324	33,90	27,13
17899	29,98	27,97
19769	26,08	29,12
21993	22,82	30,86
23699	19,82	31,94
25458	17,45	33,79
26532	15,86	35,68

$t = 220^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3515	186,2	23,40
4628	139,7	23,70
5916	108,3	23,92
6851	92,45	24,17
8168	76,68	24,46
9006	68,85	24,70
10030	61,26	24,92
11366	53,48	25,20
13014	45,65	25,70
15214	37,81	26,63
18355	29,99	27,83
22964	22,13	30,15
29632	14,28	36,21
31708	6,40	kondensiert

Digitized by Google

$t = 230^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3576	186,3	23,47
5304	124	23,75
9257	68,86	24,52
11635	53,50	25,06
13361	45,66	25,61
15733	37,81	26,67
17202	33,91	26,80
19082	29,99	27,31
21190	26,09	28,27
23827	22,13	29,64
27144	18,24	31,57
31636	14,28	34,59
33751	12,72	36,41
35656	11,16	39,29
37556	9,595	43,38
38093	6,403	64,10

$t = 234^0$

p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3673	186,3	23,03
4862	139,7	23,20
8628	76,71	23,80
11969	53,50	24,61
16135	37,81	25,80
19458	29,99	26,99
24504	22,13	29,12
27740	18,24	31,13
32721	14,28	33,71
36030	11,93	36,65
38092	10,88	39,88
40048	8,849	44,46
40711	8,002	48,36
40894	6,403	Flüssigkeit sichtbar

$t = 238^0$

p (mm Hg)	spez. Vol.	Dampfdichte
3699	186,3	23,04
7896	193,7	23,21
8673	67,1	23,87
16322	37,81	25,73
24988	22,14	28,70
33767	14,29	32,92
40186	9,597	41,10
41412	8,849	43,33
42448	8,002	46,75
43282	7,202	50,94
43694	6,404	Flüssigkeit sichtbar

$t = 242^0$

p (mm Hg)	spez. Vol.	Dampfdichte
3719	186,3	23,10
7321	92,46	23,62
12238	53,51	24,45
16566	37,82	25,54
20216	30,00	26,39
25554	22,14	28,30
29372	18,25	29,86
34093	14,29	32,86
32769	11,94	35,56
42658	8,850	42,39
44056	8,002	45,39

$t = 243,1^0$

p (mm Hg)	spez. Vol.	Dampfdichte
3721	186,3	23,12
8783	76,71	23,77
12260	53,51	24,45
16611	37,22	25,53
20158	30,01	26,39
25570	22,14	28,33
29438	18,25	29,85
34546	14,29	32,50
39192	11,94	35,28
43228	8,850	41,92
44367	8,002	45,17

$t = 246^0$

p (mm Hg)	spez. Vol.	Dampfdichte
3750	186,3	23,08
7465	92,57	23,34
12381	53,52	24,29
16817	37,83	25,35
20430	30,01	26,31
25936	22,14	28,09
29929	18,25	29,35
34928	14,29	32,31
38795	11,94	34,82
44053	8,851	41,36

18. Auch BATTELLI[1] hat die Isothermen des Alkoholdampfes bis über die kritische Temperatur hinaus experimentell bestimmt. Seine Beobachtungen lassen sich durch die etwas modifizierte CLAUSIUSsche Formel:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{\mu} - nT^{\nu}}{(v + \beta)^2}$$

[1] A. BATTELLI, Mem. dell. Accad. di Torino (2) 43. 27. 1893.

Digitized by Google

darstellen. Wenn 1 g Substanz zugrunde gelegt wird und die Volumina in Kubikzentimetern, die Drucke in Millimetern Hg gemessen werden, so haben die Konstanten folgende Werte:

$R = 1343{,}80$	$m = 432449000$
$\alpha = 0{,}941$	$n = 14{,}10^{-8}$
$\beta = 0{,}851$	$\mu = 0{,}71373$
	$\nu = 4{,}7151$

Die beobachteten Werte sind folgende:

$t = -16{,}24^0$

p mm Hg	v ccm
3,08	112564
4,00	86278,5

$t = -12{,}06^0$

p	v
3,54	99334,2
5,32	65874,2

$t = -8{,}54^0$

p	v
4,21	84516,1
6,84	51886,0

$t = -1{,}85^0$

p	v
5,05	72100,1
8,29	43886,7
11,78	30852,6

$t = +5{,}40^0$

p	v
7,92	47254,3
11,82	31541,8
17,62	21152,4

$t = 8{,}75^0$

p	v
9,70	38916,8
11,47	20428,1
22,42	16806,3

$t = 16{,}22^0$

p	v
18,16	21335,8
30,85	12541,4
35,21	10975,5

$t = 20{,}41^0$

p	v
27,67	14144,2
37,26	10512,8
45,55	8589,8

$t = 24{,}33^0$

p	v
27,88	14251,6
42,35	9356,8
56,62	6990,9

$t = 58{,}46^0$

p	v
109,25	4036,21
216,20	2030,85
332,45	1316,40

$t = 79{,}10^0$

p	v
211,70	3190,61
431,10	1075,35
655,75	704,35
789,65	582,82

$t = 99{,}83^0$

p	v
389,20	1235,30
671,20	725,40
1289,00	375,264
1694,40	283,152

$t = 134{,}86^0$

p	v
595,7	908,10
1026,8	533,27
2630,55	198,315
3462,4	148,515
4957,2	100,900

$t = 150{,}05^0$

p	v
673,5	891,33
1356,6	412,280
2918,2	186,389
5300,5	98,314
6539,9	76,616
7415,1	67,400

$t = 178{,}41^0$

p	v
1325,3	454,638
2790,8	210,751
5368,7	105,852
10162,3	51,654
14203,5	34,351

$t = 198{,}22^0$

p	v
1498,1	418,332
2957,1	208,254
4971,8	120,816
10661,0	52,348
20649,1	22,564

$t = 215{,}64^0$

p	v
1698,0	382,415
3440,5	185,963
6505,0	95,373
12260,0	47,318
23965,8	20,155
29100,2	14,910

$t = 231{,}46^0$

p	v
2057,5	322,971
4059,6	160,116
8303,0	75,262
14298,1	41,268
28695,9	17,646
37515,2	10,148

Digitized by Google

$t = 239{,}52^0$	
p	v
2280,5	297,580
4721,6	140,257
9538,2	65,464
22846,9	24,187
35121,0	12,974
41580,0	9,239
44151,8	7,791

$t = 241{,}66^0$	
p	v
2430,6	280,416
4732,0	140,574
8882,4	72,476
17792,1	33,255
35680,5	12,915
46134,6	6,274
49334,8	3,153
52908,3	3,904

$t = 244{,}83^0$	
p	v
2524,1	272,315
5471,4	122,594
12291,5	51,301
20619,0	28,166
40186,0	10,742
48985,0	4,883
54244,1	3,268
64350,1	2,754

I. Normaler Propylalkohol.

19. RAMSAY und YOUNG[1] haben die Isothermen von Propylalkohol bis über die kritische Temperatur hinaus bestimmt. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In dieser sind für verschiedene Drucke und Temperaturen die Dampfdichten (bezogen auf $H_2 = 2$) für ungesättigten Dampf angegeben. Wenn der Dampf dem MARIOTTEschen Gesetz folgte, so müßten diese Zahlen alle einander gleich und zwar = 30 sein, entsprechend der Formel C_3H_7OH.

Drucke	Temperaturen											
mm	130°	150°	180°	200°	220°	230°	240°	250°	260°	263,64° krit. Tp.	270°	280°
2000	32,49	31,95	31,59	31,93	31,11	80,99	30,93	—	30,80	—	—	30,70
4000	—	34,41	33,06	32,46	32,04	31,86	31,71	—	31,50	—	—	31,32
6000	—	—	34,80	33,75	33,02	32,76	32,52	—	32,16	—	—	31,89
8000	—	—	37,02	35,19	34,17	33,73	33,39	—	32,90	—	—	32,50
10000	—	—	—	37,11	35,43	34,86	34,38	—	33,66	—	—	33,12
12000	—	—	—	39,42	36,93	86,16	35,50	—	34,51	—	—	33,78
14000	—	—	—	—	38,85	37,74	36,84	—	35,48	—	—	34,47
16000	—	—	—	—	41,26	39,63	38,41	37,44	36,51	—	35,86	35,23
18000	—	—	—	—	44,40	41,97	40,23	38,89	37,72	—	36,84	36,09
20000	—	—	—	—	—	45,00	42,30	40,47	39,00	—	37,89	36,47
22000	—	—	—	—	—	48,99	44,94	42,23	40,51	—	36,10	38,02
24000	—	—	—	—	—	—	48,42	44,70	42,25	—	40,28	39,15
26000	—	—	—	—	—	—	53,76	47,70	44,28	—	42,03	40,41
28000	—	—	—	—	—	—	—	51,16	46,62	—	43,83	41,82
30000	—	—	—	—	—	—	—	57,90	49,80	—	46,02	43,38
32000	—	—	—	—	—	—	—	—	54,66	51,90	48,72	45,24
34000	—	—	—	—	—	—	—	—	61,80	56,97	52,11	47,43
36000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64,32	56,40	50,01
38000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62,64	53,16
40000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57,12
42000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62,40

K. Essigsäure.

20. RAMSAY und YOUNG[2] haben die ungesättigten Dämpfe von Essigsäure in bezug auf ihr Verhalten gegen das MARIOTTE- und GAY-LUSSACsche Gesetz untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Dampfdichten der ungesättigten Dämpfe angegeben, bezogen auf $H_2 = 2$. Wenn die Essigsäure dem MARIOTTE-

[1] W. RAMSAY und S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49. 137. 1889. — [2] W. RAMSAY und S. YOUNG, ibid. 49. 790. 1886.

Digitized by Google

GAY-LUSSACschen Gesetz folgte und ihre Moleküle einfach wären, müßten alle diese Zahlen = 30 sein. Die sehr starken Abweichungen von dieser Zahl bei niederen Temperaturen und geringen Drucken zeigen an, daß nicht die gewöhnlichen Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz vorliegen, sondern daß Doppelmoleküle vorhanden sind.

Druck mm	Temperaturen							
	40°	50°	60°	70°	80°	100°	120°	140°
20	54,22	50,62	47,04	43,55	40,45	35,68	32,75	31,32
40	—	53,61	50,38	47,12	43,86	37,92	34,01	32,12
100	—	—	—	51,21	48,07	41,81	36,58	33,72
300	—	—	—	—	—	48,50	42,79	38,05
500	—	—	—	—	—	—	46,71	41,42
1000	—	—	—	—	—	—	—	46,81
2000	—	—	—	—	—	—	—	—
5000	—	—	—	—	—	—	—	—
10000	—	—	—	—	—	—	—	—
16000	—	—	—	—	—	—	—	—
20000	—	—	—	—	—	—	—	—
24000	—	—	—	—	—	—	—	—

Druck mm	Temperaturen						
	169°	180°	200°	220°	240°	260°	280°
20	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—
100	32,10	31,13	—	—	—	—	—
200	34,77	32,66	—	—	—	—	—
500	36,88	34,01	—	—	—	—	—
1000	41,82	37,39	—	—	—	—	—
2000	47,81	42,58	32,64	35,82	34,00	32,89	32,21
5000	—	—	47,90	42,39	38,79	36,39	34,66
10000	—	—	—	—	47,60	42,80	39,10
16000	—	—	—	—	—	53,00	45,45
20000	—	—	—	—	—	—	51,34
24000	—	—	—	—	—	—	60,70

L. Isopentan.

21. Eine sehr ausführliche Untersuchung des Verhaltens gegen das MARIOTTEsche Gesetz hat S. YOUNG[1] an Isopentan angestellt, über dessen Reindarstellung und Dampfdrucke oben p. 1002 näheres mitgeteilt ist. Im folgenden sind die Volumina von 1 g ungesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zusammengestellt. Die Drucke p sind in mm Quecksilber, die Volumina v in Kubikzentimetern angegeben.

$t = 30^0$ p	v	$t = 40^0$ p	v	$t = 50^0$ p	v	$t = 60^0$ p	v
776	321,2	786	329,9	814	330,0	799	374,4
816	304,0	1117	327,1	1158	227,2	1524	476,1
				1514	170,3	2001	130,6

[1] S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 193. 1899.

Digitized by Google

$t = 70^0$

p	v
825	347,4
1574	176,1
2583	102,45

$t = 80^0$

p	v
812	364,8
1627	176,2
2965	91,24
3821	79,99

$t = 90^0$

p	v
835	364,9
1678	176,2
3252	85,66
4209	63,25

$t = 100^0$

p	v
822	382,2
1584	193,2
3012	96,88
4368	63,27
5126	52,10

$t = 110^0$

p	v
1784	176,20
3943	74,48
5933	45,59
6472	40,85

$t = 120^0$

p	v
832	399,6
1884	176,4
2902	108,20
4918	59,91
6717	40,86
7154	33,76
7958	32,59

$t = 130^0$

p	v
1886	176,30
3698	85,75
5717	52,14
7689	36,15
9553	26,69

$t = 140^0$

p	v
858	417,1
1933	176,5
3808	85,78
5914	52,16
7977	36,16
9993	26,69
10640	24,34
11595	21,22

$t = 150^0$

p	v
4463	74,85
6830	45,63
8267	36,17
10410	26,27
12770	19,63
13740	17,26

$t = 160^0$

p	v
847	434,7
1861	193,6
3591	97,03
5296	63,37
7734	40,90
9573	31,44
12430	21,99
14480	17,26
16260	13,77

$t = 170^0$

p	v
4713	74,39
8844	36,19
12960	22,00
14010	19,64
16540	14,90
18000	12,55
18930	11,02

$t = 180^0$

p	v
853	452,3
1800	210,8
3405	108,35
5590	63,46
7484	45,67
9122	36,20
11650	26,72
13480	22,01
15890	17,28
17380	14,91
19070	12,51
21470	9,28
22260	7,955

$t = 187,5^0$ kritisch

p	v
15190	19,41
18430	14,40
21480	10,67
24430	6,970
25030	3,872

$t = 190^0$

p	v
15310	19,41
18600	14,40
21750	10,67
24900	6,970
25850	4,269

$t = 200^0$

p	v
857	470,1
1880	211,0
3108	125,45
5888	63,43
7893	45,70
10890	31,47
14460	22,02
19010	14,92
24380	9,445
29500	4,505
38220	2,830
53160	2,516

Digitized by Google

$t = 220^0$

p	v
861	487,8
1820	228,2
3253	125,5
5318	74,70
7381	52,26
10220	36,23
14250	24,39
20620	14,93
31010	7,195
37240	4,405
46150	3,163
53960	2,857

$t = 250^0$

p	v
854	523,6
1934	228,3
3984	108,55
7211	57,92
11275	35,44
22170	15,68
44630	5,130
53000	3,940

$t = 280^0$

p	v
876	540,8
1786	263,0
3680	125,70
8459	52,34
16870	24,43
31240	11,40
49530	5,810
53760	5,172

Diese Beobachtungen an Isopentan haben vielfach zur Prüfung von Zustandsgleichungen gedient. Ausführliche Berechnungen zur Darstellung der Isothermen des Isopentans haben DIETERICI[1], ROSE INNES[2] und REINGANUM[3] vorgenommen.

M. Normales Hexan.

22. THOMAS und YOUNG[4] haben beim normalen Hexan, das vollkommen rein war (Dampfspannungen, s. p. 1004) für die ungesättigten Dämpfe im Intervall von 170 bis 280^0 Volumen und Druck bestimmt. Aus ihren Zahlen seien folgende angeführt. Unter v ist verstanden das Volumen von 1 g in Kubikzentimetern, p ist in Millimetern Hg ausgedrückt.

$t = 170^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
7050	35,19	560,7
7602	31,80	545,6
7998	29,25	532,9

$t = 180^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
7329	35,20	569,5
8102	30,66	548,4
8799	27,25	529,4
9327	25,00	514,6
9612	23,87	506,5

$t = 190^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
7597	35,21	577,8
8468	30,67	557,0
9431	26,13	532,2
10349	22,75	508,5
11377	19,37	475,8

$t = 200^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
7851	35,22	584,6
9229	28,40	554,2
10448	23,88	527,6
11946	19,37	489,2
12804	17,13	463,7
13251	16,01	448,4

$t = 210^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
8069	35,23	585,6
9553	28,41	561,9
10852	23,89	536,8
11659	21,62	522,6
12483	19,37	500,7
13955	16,01	462,6
15578	12,65	408,1

$t = 220^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
8315	35,24	594,6
9876	28,42	569,3
10877	25,02	552,1
12068	21,63	529,5
13006	19,38	511,3
14064	17,14	489,0
15241	14,89	460,5
16520	12,66	424,1
17807	10,42	376,4
18101	9,86	362,0

[1] C. DIETERICI, DRUDES Ann. **5**. 51. 1901. — [2] J. ROSE INNES, Phil. Mag. (5) **44**. 76. 189; (6) **2**. 208. 1901. — [3] M. REINGANUM, DRUDES Ann. **6**. 549. 1902. — [4] G. L. THOMAS u. S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **67**. 1071. 1895.

Digitized by Google

$t = 230^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
8571	35,25	600,6
10202	28,43	576,5
12521	21,64	538,6
14687	17,14	500,6
16682	13,78	457,6
18206	11,54	417,8
19761	9,30	365,5
20731	7,62	314,1

$t = 240^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
8822	35,26	606,3
10530	28,43	583,6
12989	21,64	547,9
15287	17,15	511,0
16720	14,90	485,7
18362	12,61	453,2
20191	10,43	410,4
22131	8,19	353,1

$t = 250^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
9076	35,27	612,0
10864	28,44	590,8
13449	21,65	557,9
15894	17,15	521,3
18301	13,79	482,4
20248	11,55	447,2
22478	9,31	400,1
23675	8,19	370,6

$t = 260^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
9330	35,28	617,5
11180	28,45	596,7
13892	21,65	564,3
16502	17,16	531,2
19119	13,79	494,6
21239	11,55	460,4
23785	9,31	415,5
25214	8,19	387,4

$t = 270^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
9572	35,29	622,0
11500	28,46	602,6
14335	21,66	571,7
17095	17,16	540,3
19869	13,79	504,7
22191	11,56	472,3
25072	9,31	430,0
26721	8,19	403,1

$t = 280,45^0$

p	v	$\frac{pv}{T}$
9773	35,29	623,2
11794	28,46	606,5
14739	21,66	576,8
17658	17,17	547,7
20638	13,80	514,5
23181	11,56	484,1
26377	9,32	444,0
28266	8,19	418,5

III. Zustandsgleichung der Dämpfe.

23. Die Abweichungen der Gase und ungesättigten Dämpfe vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz wurden von VAN DER WAALS[1] auf zwei Ursachen zurückgeführt, nämlich 1. darauf, daß bei der Zusammendrückung eines Gases nicht der ganze Raum, den das Gas einnimmt, verkleinert werden kann, sondern nur der Raum, welcher übrig bleibt, wenn man das Volumen der vorhandenen Moleküle, bezw. eine davon abhängige Größe abzieht. Statt v in der MARIOTTEschen Formel ist also zu setzen $v - b$, wo b nach VAN DER WAALS das vierfache Volumen aller Moleküle bedeutet. Die zweite Ursache beruht darauf, daß zur Volumenverkleinerung nicht bloß der äußere Druck p wirksam ist, sondern auch noch ein von den inneren Anziehungskräften zwischen den Molekülen herrührender Druck, der sogenannte Kohäsionsdruck Π, den VAN DER WAALS als dem Volumen des Gases umgekehrt quadratisch proportional setzt, so daß die Formel von VAN DER WAALS lautet

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad .$$

Dabei nimmt VAN DER WAALS stets an, daß das Volumen in Teilen des Anfangsvolumens, d. h. des Volumens beim Drucke $p = 1$ Atm. und bei der Temperatur $T = 273^0$ gemessen wird. Es ist dann also

$$(1 + a)(1 - b) = 273 R \quad ,$$

woraus sich R berechnet. Für verschiedene Gase ist R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Diese Formel wurde von VAN DER WAALS zunächst auf Kohlensäure angewendet, dann auch auf Äthylen und Stickoxydul und gab in den damals bekannten Grenzen der Temperaturen und Drucke sehr gut über-

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität 1872, deutsch von F. ROTH, Leipzig 1881.

Digitized by Google

einstimmende Werte. Auch ROTH[1] wendete die VAN DER WAALSsche Formel auf seine Messungen an und fand nur, daß das b etwas variabel ist, was schon VAN DER WAALS selbst als möglich hingestellt hatte.[2]

24. So ausgezeichnet die VAN DER WAALSsche Formel den allgemeinen Verlauf der Isothermen angibt und insbesondere das Vorhandensein des kritischen Zustands der Dämpfe darstellt, so zeigt es sich doch, daß sie eine genauere numerische Darstellung von Versuchsresultaten nicht erlaubt. Mit konstanten Werten von a und b lassen sich einigermaßen ausgedehnte Versuchsreihen nicht darstellen. Daß die Größe b auch rein theoretisch genommen nicht ganz konstant ist, hat VAN DER WAALS selbst schon in seiner grundlegenden Arbeit betont. Aber die Art und Weise, wie b vom Volumen und eventuell von der Temperatur abhängt, war zunächst nicht zu ermitteln.

Die größere Genauigkeit der Messungen und die weitere Ausdehnung des Intervalls von Drucken und Temperaturen, in denen Beobachtungen vorliegen, zeigten, daß die VAN DER WAALSsche Formel eben nur den qualitativen, nicht den quantitativen Verlauf der Erscheinungen gibt.

Man hat sich vielfach bemüht, unter Festhaltung des VAN DER WAALSschen Gedankens vom Kohäsionsdrucke und vom Zwischenvolumen, die Formel von VAN DER WAALS zu ändern, teils rein empirisch tastend, um vorliegende Versuchsresultate möglichst genau darzustellen, teils theoretisch, indem man die Grundlagen, die kinetische Gastheorie und insbesondere den Virialsatz schärfer auf die betreffenden Vorgänge anwendete.

25. Die rein empirischen Versuche, die VAN DER WAALSsche Formel zu ergänzen und zu verbessern, sind zahlreich. Schon die ausführlichen Versuche von ANDREWS über die Kohlensäure vom Jahre 1876 ließen sich nicht mehr direkt mittels der VAN DER WAALSschen Formel darstellen, wenn die Größe a als eine Konstante, die nicht von der Temperatur unabhängig wäre, angenommen würde, und CLAUSIUS[3] machte es wahrscheinlich, daß a eine Temperaturfunktion sei. Zunächst setzte er versuchsweise $a = K/T$ für Kohlensäure, mußte aber dann[4] eine allgemeinere Form $a = AT^{-n} - B$ einführen, worin n und B neue Konstanten sind. Weiter aber führte er in dem Druckgliede a/v^2 statt der Größe v allein die Größe $v + \beta$ ein, so daß die CLAUSIUSsche Formel lautet

$$\left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

eine Formel, welche also nur als eine Interpolationsformel mit fünf Konstanten, ohne spezielle theoretische Begründung anzusehen ist. In dieser Formel berechnete er die Konstanten für

Äther	$A = 15{,}607$,	$B = 0{,}0044964$,		$n = 1{,}19233$,
	$b = 0{,}0010876$,	$\beta = 0{,}0006476$,		$R = 1{,}4318$,
Wasser	$A = 45{,}17$,	$B = 0{,}00737$,	$n = 1{,}24$,	$R = 47{,}05$,
	$b = 0{,}000754$,	$\beta = 0{,}001815$,		
Kohlensäure	$A = 5533$,	$B = 0$,		$n = 1$,
	$b = 0{,}000426$,	$\beta = 0{,}000494$,		$R = 19{,}273$.

[1] F. ROTH, WIED. Ann. **11**. 28. 1880. — [2] In bezug auf die numerische Berechnung von a und b aus den kritischen Konstanten siehe PH. A. GUYE und L. FRIEDRICH, Arch. de Genève (4) **9**. 505. 1900; **13**. 559. 1902. Siehe die Tabellen oben p. 857. Einfachere Berechnungsweisen sind von E. HÄNTZSCHEL, DRUDEs Ann. **16**. 565. 1905 und J. P. KUENEN, ibid. **17**. 189. 1905, angegeben. Über die Werte von a bei Alkohol und Äther siehe E. H. HALL, BOLTZMANN-Festschr. 1904. p. 899. — [3] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **9**. 337. 1880. Siehe über die CLAUSIUSsche Formel E. RIECKE, WIED. Ann. **54**. 739. 1895. — [4] R. CLAUSIUS, ibid. **14**. 279. 1881.

Digitized by Google

Einheiten sind dabei für den Druck der Druck eines Kilogrammgewichts auf den Quadratmeter, und für das Volumen das Volumen 1 kg des Gases in Kubikmetern.

Aus der VAN DER WAALSschen Formel ergeben sich die Konstanten des kritischen Punktes zu

$$R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \quad , \qquad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \quad , \qquad \varphi = 3b \quad ,$$

während sie aus der CLAUSIUSschen Formel ($n = 1$) gesetzt, sich zu

$$\vartheta^2 = \frac{8}{27}\frac{c}{R(b+\beta)} \quad , \qquad \pi^2 = \frac{1}{216}\frac{Rc}{(b+\beta)^3} \quad , \qquad \varphi = 3b + 2$$

ergeben. DICKSON[1] berechnete aus den von CLAUSIUS angegebenen Werten der Konstanten für Kohlensäure

$$\vartheta = 30^0 \quad , \qquad \pi = 77 \text{ Atm.} \quad , \qquad \varphi = \frac{1}{223} \quad ,$$

welche in Anbetracht der vielen Konstanten nicht besonders mit der Erfahrung stimmen.[2]

26. Auch SARRAU[3] wendete zuerst die CLAUSIUSsche Form

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{KT^{-1}}{(v+\beta)^2}$$

an, um die Beobachtungen von AMAGAT über Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas, Kohlensäure, Äthylen zu berechnen, fand aber, daß die ursprüngliche VAN DER WAALSsche Formel die Beobachtungen an Kohlensäure besser wiedergibt, und wendete endlich[4] eine etwas modifizierte Formel an:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{k\varepsilon^{-T}}{(v+\beta)^2} \quad ,$$

für welche er aus den Versuchen von AMAGAT über Kohlensäure die Konstanten berechnete. Wird als Druckeinheit 1 Atm. genommen, als Volumeneinheit dasjenige bei 0^0 und 1 Atm., und setzt man $R = 1/273$, so sind die Konstanten

$$\alpha = 0{,}000846 \quad , \qquad \beta = 0{,}001004 \quad ,$$
$$k = 0{,}016253 \quad , \qquad \varepsilon = 1{,}00276 \quad .$$

Ebenso berechnete er später[5] die Konstanten für Stickstoff zu $R = 1/273$, $\alpha = 0{,}001276$, $\log k = 7{,}65220 - 10$, $\log(\log \varepsilon) = 7{,}14327 - 10$, woraus sich der kritische Druck zu 32,91 Atm., die kritische Temperatur zu -142^0 ergibt.

27. Die CLAUSIUSsche Formel wurde von FITZGERALD[6] auf die Versuche von RAMSAY und YOUNG über Alkohol angewendet.

In der erweiterten Form

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{mT^{\mu} - nT^{-\nu}}{(v+\beta)^2}$$

wurde sie von BATTELLI (s. oben) zur Darstellung seiner Untersuchungen verwendet.

BATTELLI bestimmte folgende Konstanten, welchen 1 g Substanz, Kubikzentimeter als Volumeneinheit, Millimeter Hg als Druckeinheit zugrunde liegen

---

[1] DICKSON, Phil. Mag. (5) **10.** 40. 1888. — [2] Siehe auch A. STOLETOW, Beibl. **6.** 735. 1882. — [3] SARRAU, C. R. **94.** 639. 718. 845. 1882. — [4] SARRAU, ibid. **101.** 941. 1145. 1885. — [5] SARRAU, C. R. **110.** 880. 1890. — [6] G. F. FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. **42.** 216. 1887.

Digitized by Google

Substanz	R	α	β	m	n	μ	ν
Äther	832,01	1,098	0,764	8134004	243,8	0,19302	0,40101
Schwefelkohlenstoff	819,71	0,684	0,327	12858324	95,877	0,23021	1,9420
Wasser	3430,92	0,746	0,137	57288567	7711,6	0,22015	0,12235
Alkohol	1343,80	0,941	0,851	432440000	$14,10^{-8}$	0,71373	4,7151

28. VAN LAAR[1] machte in der Formel

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{f(T)}{(v+\beta)^2}$$

die Annahme $f(T) = \varkappa \gamma^{-T}$, wo $\varkappa$ und γ Konstanten sind, während STARKWEATHER[2] noch komplizierter

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{A}{T v^{3/2}(v^{1/2} + \gamma)}$$

setzte und dadurch Anschluß an die Beobachtungen suchte.

Später untersuchte und diskutierte VAN LAAR[3] im Anschluß an DIETERICIs Formel noch andere Formen der Zustandsgleichung z. B.

$$p v = RT\left(1 - \frac{\beta e^{\frac{a_0}{RT}} - \gamma}{v}\right) .$$

GÖBEL[4] bringt die Zustandsgleichung in die Form

$$p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v-\alpha)^2}$$

und berechnet die Konstanten für Kohlensäure, Äthylen, Stickoxydul, Stickstoff, Sauerstoff und Luft.

29. DIETERICI[5] stellte die beiden abweichenden Formeln auf

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v-b) = RT$$

und

$$p(v-b) = RTe^{-\frac{C}{RTv}} ,$$

welche wenigstens das Verhältnis der kritischen Dichte zur normalen = 3,7 geben, wie es die Beobachtungen verlangen. Die Formeln sind als rein empirische anzusehen.

30. Eine rechnerische Untersuchung der Resultate von YOUNG an Isopentan (s. oben p. 1132f.) führte ROSE-INNES[6] zu dem Schlusse, daß alle bis jetzt vorgeschlagenen Zustandsgleichungen versagen. Er stellt die Formel auf

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{e}{v + k - \frac{g}{v^2}}\right) - \frac{l}{(v+k)} ,$$

worin R, e, k, g, l Konstanten sind.

Diese Formel erweist sich auch für Äther[7] und für normales Pentan[8] gültig.

[1] J. J. VAN LAAR, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 433. 1893. — [2] G. W. STARKWEATHER, Am. Journ. of Science (4) **7.** 129. 1897. — [3] J. J. VAN LAAR, Mus. Teyler (2) **7.** 1901; Beibl. **25.** 506. 1901. — [4] J. B. GÖBEL, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 471. 1904. — [5] C. DIETERICI, WIED. Ann. **69.** 685. 1899. — [6] J. ROSE-INNES, Phil. Mag. (5) **44.** 76. 1897. — [7] J. ROSE-INNES, ibid. (5) **45.** 102. 1898. — [8] J. ROSE-INNES und S. YOUNG, ibid. (5) **47.** 353. 1899.

Digitized by Google

Die Konstanten haben folgende Werte:

	Isopentan	Äther	Normales Pentan
R	863,56	840,34	863,56
e	7,473	7,485	7,473
k	3,636	3,188	3,135
g	6,2318	4,4539	6,695
l	5420800	5095070	5426800

Die Werte von R, e, l sind für normales und Isopentan als gleich anzusehen, k und g zeigen geringe Abweichungen bei beiden.

31. Für Gase, welche bei höherer Temperatur eine Zersetzung erfahren, leitete SWART[1] die Gleichung ab:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = [1 + (a - 1)x]\, R\, T \quad ,$$

während JÄGER[2] die CLAUSIUSsche Gleichung auf die der SARRAUschen ähnliche Form brachte

$$p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a\,e^{-\frac{\gamma}{T}}}{T(v + c)^2} \quad .$$

32. Die VAN DER WAALSsche Formel ist vielfach auch theoretisch ergänzt worden, ohne daß man aber dadurch zu einfachen Resultaten gelangte.

So hat KAMERLINGH ONNES[3] das b in der VAN DER WAALSschen Formel als variabel angenommen. Wenn m das Volumen aller Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl, χ eine für alle Körper gleiche Funktion ist, dann lautet seine allgemeine Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - r\,m)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right) = R\,T \quad .$$

33. Eine Analyse des kinetischen Problems führte VIOLI[4] auf die Form

$$p + \frac{a}{2\,[v(1 - b)(1 - \alpha\,t)]^2}\, v(1 - b) = R \quad ,$$

worin a, b vom Molekulargewicht μ und von der Anzahl der Atome im Molekül abhängen.

34. Ausführliche Untersuchungen über die Zustandsgleichung aus der kinetischen Gastheorie stellte TAIT[5] an. Er kam auf die Form

$$p(v - \beta) = R\,T - \frac{A}{v - \gamma} + \frac{E}{v - a}$$

und bestätigte sie auch an den Messungen von ANDREWS. Später stellte er[6] für Äther die Gleichung auf:

$$p = 27{,}2\left(1 - \frac{(v - 3{,}5)^3}{v^2(v - 1{,}5)}\right) \quad .$$

Eine Diskussion über die Formel von VAN DER WAALS gegenüber der von TAIT fand zwischen RAYLEIGH, KORTEWEG und TAIT statt.[7]

---

[1] A. J. SWART, Dissert. Amsterdam 1890; Beibl. **15.** 339. — [2] G. JÄGER, Wien. Ber. **101.** 1675. 1892; siehe auch ibid. **105.** 791. 1896. — [3] H. KAMMERLINGH-ONNES, Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1881; Beibl. **5.** 718; Arch Néerl. **30.** 101. 1896. — [4] A. VIOLI, Rend. Acc. Lincei **4.** 285. 316. 462. 513. 1888. — [5] P. G. TAIT, Proc. Edinb. Soc. **16.** 65. 1889. — [6] P. G. TAIT, ibid. **18.** 265. 1891. — [7] S. Nature **45.** 80. 152. 199. 1891.

Digitized by Google

35. Für schwach komprimierte Gase leitet REINGANUM[1] aus dem Virialsatze eine Zustandsgleichung her:

$$p + \frac{a(T)}{v^2} = R\,T\left(\frac{1}{v} + \frac{b\,e^{\frac{c}{T}}}{v^2}\right) \quad ,$$

in welcher $a(T)$ eine unter gewissen Hypothesen angebbare Funktion von T ist. Er prüft diese Formel an den Beobachtungen von YOUNG über Isopentan.

36. BOLTZMANN und MACHE[2] ersetzen die VAN DER WAALSsche Formel durch folgende:

$$\left(p\,T + \frac{a}{v}\right)\left(v - \frac{1}{3}\,b\right) = R\,T\left(v + \frac{2}{3}\,b\right) \quad .$$

Sie prüfen die Formel an den Beobachtungen von AMAGAT über Kohlensäure bis zu 1000 Atm. Druck und $t = 258$. Die Abweichungen erreichen manchmal 20 %, doch ist im ganzen der Anschluß der Formel an die Beobachtungen recht gut, besser wie bei der einfachen VAN DER WAALSschen Formel.

37. Über die Abhängigkeit des b vom Volumen haben die theoretischen Untersuchungen von BOLTZMANN, VAN DER WAALS, JÄGER u. s. w. ergeben, daß die VAN DER WAALSsche Formel sich erweitert so schreiben läßt:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{R\,T}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1\,\frac{b^2}{v^2} + \alpha_2\,\frac{b^3}{v^3} + \ldots\right)$$

oder

$$b = b'\left(1 - \gamma_1\,\frac{b'}{v} + \gamma_2\,\frac{b'^2}{v^2} + \ldots\right) \quad .$$

VAN LAAR[3] findet nach Andeutungen von VAN DER WAALS $\gamma_1 = 17/32$, $\gamma_2 = 0{,}0958$.

G. JÄGER[4] und ebenso BOLTZMANN[5] finden $\alpha_1 = \frac{5}{8}$, BOLTZMANN findet $\alpha_2 = 1283/8960 + \frac{3}{2}\,\beta$, wo $\beta = 0{,}0958$ ist.

38. B. WEINSTEIN[6] hat Zustandsgleichungen aufgestellt — abgeleitet aus der kinetischen Gastheorie —, welche außer dem Volumen auch die Oberfläche des Gases enthalten.[7]

M. THIESEN[8] probiert verschiedene Annahmen, welche man einer Ableitung der Zustandsgleichung zugrunde legen kann, und findet sie alle nicht brauchbar.

39. Für den Kohäsionsdruck leitet TUMLIRZ[9] statt des Ausdrucks a/v^2 den langsamer mit dem Volumen sich ändernden Ausdruck

$$\frac{K}{v^2}\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b^2}{4\sqrt{2}\,v^2}}\right)$$

ab, in welchem b die zweite VAN DER WAALSsche Konstante ist und prüft diesen Ausdruck an den Beobachtungen BATTELLIS über Schwefelkohlenstoff.

40. DE HEEN[10] fand aus seiner Theorie der Flüssigkeiten den allgemeinen Ausdruck

$$(P + \Pi)\,(V - v) = \text{const} \quad ,$$

---

[1] M. REINGANUM, DRUDES Ann. 6. 533. 1901. — [2] L. BOLTZMANN und H. MACHE, WIED. Ann. 68. 350. 1899. — [3] J. J. VAN LAAR, Zittingsversl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1898/99. p. 358. — [4] G. JÄGER, Wien. Ber. 105. 15. 1896. — [5] L. BOLTZMANN, Zittingsversl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1898/99. p. 477; Arch. Néerl. (2) 5. 76. 1900. Siehe auch PH. KOHNSTAMM, Versl. Ak. Vet. 12. 940. 968. 1904. Ferner J. D. VAN DER WAALS, ibid. 1900/01. p. 586. 614. 701; Arch. Néerl. (2) 6. 47. 1901; Beibl. 26. 564. 1902; BOLTZMANN-Festschrift p. 305. 1904. J. J. VAN LAAR, Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 11. 713. 1903; Beibl. 28. 58. 1904. — [6] B. WEINSTEIN, WIED. Ann. 54. 544. 1895. — [7] Siehe auch über den Kohäsionsdruck A. BRANDT, DRUDES Ann. 10. 183. 1903. — [8] M. THIESEN, WIED. Ann. 63. 329. 1897. — [9] O. TUMLIRZ, Wien. Ber. 3. (2a) 524. 1902. — [10] P. DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 14. 46. 1887.

Digitized by Google

worin aber

$$\Pi = \frac{a}{V} m$$

gesetzt wird, und m die Zahl 1,166 bedeutet. Für Sauerstoff und Stickstoff berechnete er die Beobachtungen nach dieser Formel, welche aber für ausgedehnte Intervalle noch weniger stimmen kann, als die Formel von VAN DER WAALS.

41. Aus besonderen Vorstellungen über die Kräfte zwischen den Molekülen eines Gases schloß LAGRANGE[1], daß

$$p = f \frac{T}{\varrho} \frac{\left(\frac{r}{\varrho}\right)^2}{1 - \left(\frac{r}{\varrho}\right)^3} - A$$

ist, wo f eine Konstante, r der Radius, ϱ die halbe Entfernung der Moleküle, A eine Funktion der Anziehung ist und berechnete für Wasserstoff bei 4^0 $r/2\varrho = 0{,}07$, bei Kohlensäure von 0^0 $r/2\varrho = 0{,}1215$.

42. SUTHERLAND[2] kam durch theoretische Untersuchung der Molekularkräfte auf die Form

$$p v = R T \left(\frac{1 + \frac{k}{2}}{v - \frac{k}{2}} \right) - \frac{b}{v} \quad ,$$

43. Ähnlich findet NATANSON[3] aus molekulartheoretischen Betrachtungen

$$p v = R T \left(1 + \frac{b}{v}\right) \quad ,$$

wo b aber eine andere Bedeutung hat, als bei VAN DER WAALS und positiv oder negativ sein kann.

44. Durch Zuhilfenahme der Resultate des JOULE-KELVINschen Versuchs wurde ebenfalls die VAN DER WAALSsche Formel abgeändert. So zeigte SCHILLER[4], daß, um die JOULE-KELVINschen Versuche in ihrer Vervollständigung durch NATANSON darzustellen, die CLAUSIUSsche Gleichung die Form bekommen müßte:

$$\left(p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v + \beta)^2}\right)(v - \gamma T) = R T \quad ,$$

in welcher λ, μ, β, γ, R Konstanten sind.

Die aus dem JOULE-KELVINschen Versuche abgeleitete Zustandsgleichung (s. oben p. 628)

$$v = \frac{R T}{p} - \frac{\beta}{T^2}$$

wird von CALLENDAR[5] erweitert in

$$v - b = \frac{R T}{p} - c_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad ,$$

wo T_0 etwa $= 273$ ist (der Wert von c_0 richtet sich danach), c_0 eine Konstante ist, und n für ein m-atomiges Gas den Wert hat $n = m + \frac{1}{2}$, z. B. für Wasserdampf $n = 3{,}5$. Der Verfasser wendet seine Formel auf Wasserdampf an.

---

[1] CH. LAGRANGE, Bull. Ac. Belge **76.** 171. 1883. — [2] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **35.** 111. 1893. — [3] L. NATANSON, Arch. sc. phys. nat. (3) **28.** 112. 1892. — [4] N. SCHILLER, WIED. Ann. **40.** 149. 1890. — [5] H. L. CALLENDAR, Proc. Roy. Soc. **67.** 266. 1900.

Digitized by Google

45. In einer Reihe von Arbeiten hat ANTOINE[1] eine ganze andere Form der Zustandsgleichung auf Kohlensäure und Stickstoff angewendet, nämlich

$$p v = D(p + t) \quad ,$$

worin aber β und D noch vom Drucke abhängig sind. Für Stickstoff ergab sich

$$\beta = 273{,}6 - \sqrt{p} \quad , \qquad D = 2{,}830 + 0{,}00191\, p^{1,1} \quad .$$

Diese Darstellungen haben natürlich keinerlei Bedeutung.[2]

46. Da keine von allen aufgestellten Formeln genügende Begründung oder genügende umfassende Bedeutung hat, so hat man auch versucht, unter gewisser Festhaltung der VAN DER WAALSschen Formel, die gute Darstellung der Beobachtungen dadurch zu gewinnen, daß man Reihenentwickelungen anwendete.

So setzte AMAGAT[3] allgemein

$$p(v - a) = \varphi(v)\left[T - \frac{M(v-\alpha)}{v^m + a\,v^{m-1}} + \ldots k\right] \quad ,$$

welche Formel natürlich die von VAN DER WAALS als speziellen Fall enthält.

Durch eine noch viel kompliziertere Formel mit zehn Konstanten stellte AMAGAT[4] seine Beobachtungen an Kohlensäure dar.

Andere Formen, ohne Interesse, gaben SCHMIDT[5] und THIESEN[6], während MAREK[7] eine Methode — ohne Wert — vorschlägt, um die Zustandsgleichung experimentell zu bestimmen.

47. Da eine genaue Zustandsgleichung nicht vorliegt, so stellt KAMERLINGH-ONNES[8] dieselbe durch Reihen dar, indem er setzt:

$$p v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \quad ,$$

wobei die $A, B \ldots F$ Temperaturfunktionen sind. Sie werden Virialkoeffizienten genannt und in Reihen nach der Temperatur entwickelt.

So werden die Messungen von AMAGAT an H_2, O_2, N_2, CO_2 und dann[9] die von AMAGAT und RAMSAY und YOUNG an Äther berechnet.[10]

48. Aus der Formel von VAN DER WAALS ergibt sich, daß für konstantes Volumen der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur dargestellt ist durch

$$p = \gamma T - \delta \quad ,$$

also p eine lineare Funktion von T ist. Nach CLAUSIUS-SARRAU wäre dagegen

$$p = \gamma T - \delta \varepsilon^{-T} \quad .$$

Nun haben RAMSAY und YOUNG bei ihren ausgedehnten Messungen über Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäure[11] u. s. w. immer die lineare Formel $p = \gamma T - \delta$ bestätigt gefunden. (Dagegen fand YOUNG[12] bei einer ausführlichen Untersuchung des Isopentans, daß γ und δ nicht durchweg konstant seien.)

---

[1] CH. ANTOINE, C. R. **108.** 896. 1889; ibid. **110.** 1122. 1890. — [2] W. RAMSAY und S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **23.** 435. 1887; **24.** 196. 1887 u. s. w. — [3] E. H. AMAGAT, C. R. **94.** 847. 1882. — [4] E. H. AMAGAT, Journ. de Phys. (3) **8.** 353. 357. 1898. — [5] G. B. SCHMIDT, Abh. d. böhm. Ges. d. Wiss. **1.** Folge 6. Prag 1867; WIED. Ann. **11.** 171. 1880. — [6] M. THIESEN, ibid. **24.** 467. 1885. — [7] W. J. MAREK, CARLS Rep. **18.** 544. 1882. — [8] H. KAMERLINGH-ONNES, Com. Phys. Lab. Leyden **71.** 25 ff. 1901/02. — [9] H. KAMERLINGH-ONNES, Com. Phys. Lab. Leyden **74.** 16 ff. 1901/02. — [10] Eine kompliziertere Formel für die Isothermen der Kohlensäure nach AMAGAT stellt J. E. VERSCHAFFELT auf Arch. Néerl. (2) **6.** 651. 1901; Arch. Néerl. (2) **9.** 125. 1904. — [11] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **23.** 435. 1887; **24.** 196. 1887. u. s. w. — [12] S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 193. 1899.

Digitized by Google

FITZGERALD[1] hat dazu die Bemerkung gemacht, daß aus $p = \gamma T - \delta$ folgt, daß die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen nur eine Funktion der Temperatur, nicht des Volumens ist, und daß für die Dämpfe sich die Energie und die Entropie in den Formen darstellen lassen müssen:

$$U = \varphi(T) + \psi(v) \quad , \qquad S = \varphi_1(T) + \psi_1(v) \quad .$$

Obwohl aber RAMSAY und YOUNG fanden, daß bei konstantem Volumen

$$p = \gamma T - \delta$$

ist, behaupten sie jedoch ausdrücklich, daß γ und δ nicht in so einfacher Weise vom Volumen abhängen, wie es die VAN DER WAALSsche Formel verlangt. Nach dieser wäre nämlich:

$$\gamma = \frac{R}{v - b} \quad , \qquad \delta = \frac{a}{v^2} \quad .$$

Verdampfung und Kondensation gemischter Flüssigkeiten.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1905 berücksichtigt.)

A. Allgemeines.

1. Die Erscheinungen bei der Verdampfung und Kondensationen von gemischten Flüssigkeiten sind dem äußeren Anschein nach ähnlich denen der Verdampfung und Kondensation einer einzigen Flüssigkeit, bei genauer Betrachtung aber aller Einzelheiten bedeutend komplizierter als diese. Dabei wächst die Komplikation im allgemeinen wenn die Zahl der gemischten Flüssigkeiten wächst. Man bezeichnet Mischungen aus zwei Flüssigkeiten als binäre Mischungen, Mischungen aus drei, vier u. s. w. Flüssigkeiten als ternäre, quaternäre u. s. w. Mischungen. Wir beschäftigen uns in diesem Aufsatz nur mit den binären Mischungen. Für die höheren Mischungen, die mehr physikalisch-chemisches Interesse besitzen, auch bisher nicht vollständig studiert sind, sei auf die Werke über physikalische Chemie verwiesen.

Eine wesentliche Komplikation zeigen die binären Mischungen in bezug auf ihre Verdampfung gegenüber einfachen Flüssigkeiten darin, daß bei ihnen sowohl die Flüssigkeit, wie der Dampf aus den Molekülen beider Substanzen zusammengesetzt ist, jedoch in variabler Konzentration. Das Dampfgemenge hat im allgemeinen nicht dieselbe Zusammensetzung, wie das Flüssigkeitsgemenge, über dem es steht, und es besteht also thermodynamisch gesprochen, eine verdampfende binäre Mischung aus zwei Phasen von variabler Konzentration, wobei unter der Konzentration h_1 der ersten und h_2 der zweiten Flüssigkeit in jeder Phase das Verhältnis der Zahl der Moleküle der ersten bezw. zweiten Art n_1 bezw. n_2 zur

---

[1] G. F. FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. **42**. 50. 1887.

Digitized by Google

Gesamtzahl der Moleküle in dieser Phase verstanden wird. Es ist also in dem Flüssigkeitsgemisch

$$h_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad , \quad h_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad , \quad \text{also} \quad h_1 + h_2 = 1$$

und in dem Dampfgemisch

$$h_1' = \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} \quad , \quad h_2' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'} \quad , \quad \text{also} \quad h_1' + h_2' = 1 \quad .$$

Während bei einer einfachen Flüssigkeit der Druck des Dampfes und die spezifischen Volumina nur Funktionen der Temperatur sind, sind sie hier Funktionen von Temperatur und Konzentration, wobei noch die Frage zu erledigen ist, in welcher Beziehung beim Gleichgewicht die Konzentrationen des Dampfes und der Flüssigkeit zueinander stehen.

Sind schon diese Fragen, die sich auf die Verdampfung beziehen, komplizierter als bei einer einfachen Flüssigkeit, so treten in bezug auf den kritischen Zustand noch weitere Fragen auf. Gibt es auch bei einem binären Gemisch einen kritischen Zustand in demselben Sinne, wie bei einer einfachen Flüssigkeit, daß oberhalb dieser Temperatur keine Kondensation mehr stattfinden kann und daß am kritischen Punkte Flüssigkeit und Dampf identisch werden?

Wenn man weiter auch die ungesättigten Dämpfe in Betracht zieht, so entsteht hier die Frage, wie sich die Mischung zweier Gase in bezug auf das MARIOTTE-GAY-LUSSACsche Gesetz oder das VAN DER WAALSsche Gesetz verhält.

Auf alle diese Fragen gibt Antwort die Theorie der Mischungen von VAN DER WAALS, die aus einer Kombination seines Gasgesetzes mit der Thermodynamik und mit einer Hypothese besteht, welche die Konstante seines Gesetzes bei gemischten Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt.

Statt jedoch diese Theorie an die Spitze zu stellen, ist es ratsamer, die Haupterfahrungstatsachen, die sich auf diese Frage beziehen, rein empirisch zusammenzustellen.

B. Dampfspannungen gemischter Flüssigkeiten.

2. Wenn zwei flüchtige Flüssigkeiten miteinander gemischt sind, so ist auch in dem Dampfraum über ihnen ein Gemisch der beiden Dämpfe vorhanden. Der Druck des Dampfgemisches ist aber nicht gleich der Summe der Drucke, welche jede Substanz für sich ausüben würde. MAGNUS[1] und nach ihm REGNAULT untersuchten diese Frage. REGNAULT[2] unterschied drei Klassen von Mischungen:

1. Mischungen zweier Substanzen, welche sich nicht merklich ineinander lösen.
2. Mischungen zweier Substanzen, welche sich teilweise (in begrenztem Maße) ineinander lösen.
3. Mischungen zweier Substanzen, welche sich in allen Verhältnissen ineinander lösen.

Von der Klasse 1 untersuchte REGNAULT die Mischungen von

Wasser und Schwefelkohlenstoff, Wasser und Kohlenstofftetrachlorid,
Wasser und Benzol.

Für diese Klasse gilt das DALTONsche Gesetz: Der beobachtete Dampfdruck ist die Summe der Partialdrucke.

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. 38. 488. 1836. — [2] V. REGNAULT, Exp. 2. 715.

Digitized by Google

Von der Klasse 2 untersuchte er nur ein Gemisch von Wasser und Äther von gleichem Volumen. Die Dampfspannung war nicht die Summe der einzelnen Spannungen, sondern merklich die des Äthers allein.

Zur Klasse 3 gehören die meisten Substanzen. Von diesen untersuchte er

3 Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Äther,

2 Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff,

1 Mischung von Benzol und Alkohol.

Es sei das Resultat einer dieser Messungen angeführt.

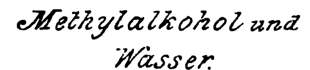
Temperatur	P der Mischung	P von CS_2	P von CCl_4
11,98	143,82	216,1	64,4
21,09	206,71	311,0	98,2
35,12	349,23	522,3	177,6
41,50	436,52	649,5	228,5

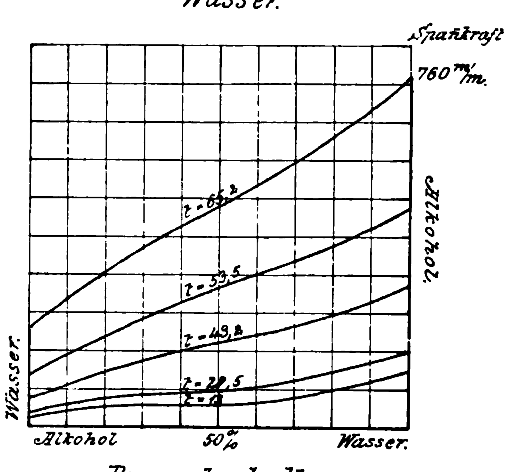
Als allgemeines Resultat ergab sich, wie schon MAGNUS gefunden hatte, daß im allgemeinen die Spannung des Gemisches zwischen den Spannungen der einzelnen Substanzen liegt. Es gibt aber auch eine große Zahl von Gemischen, für welche die Dampfspannung größer ist, als die größte der beiden Bestandteile, dagegen kleiner als die Summe der Spannungen der beiden Bestandteile.

Dieses Resultat sagt also aus, daß der normale Siedepunkt eines Gemisches immer tiefer liegt, als der Siedepunkt desjenigen Bestandteils, welcher schwerer siedet, also höheren Siedepunkt besitzt.

Von diesem Gesetz fand aber ROSCOE eine Ausnahme, indem ein Gemisch von 77,5 % Ameisensäure und 22,5 % Wasser bei 107° normal siedet, während Ameisensäure selbst bei 101,1°, Wasser bei 100° siedet.

3. Diese Frage wurde von KONOWALOW[1] ausführlich untersucht an Mischungen von homologen Säuren mit Wasser und homologen Alkoholen mit Wasser. Er wendete die statische Methode an und maß die Spannungen einer Reihe von Mischungen dieser Substanzen mit Wasser. Die Resultate sind am besten in der Form von Kurven zu ersehen, deren Abszissen die Prozentgehalte an Wasser bezw. Säure oder Alkohol und deren Ordinaten die beobachteten Spannkräfte sind. Diese Kurven zerfallen in drei Typen.





Figur 194.

1. Typus, Kurven Figur 194 (Methylalkohol und Wasser). Die Spannkräfte aller Mischungen liegen zwischen denen der beiden Bestandteile. Zu dieser Klasse gehören:

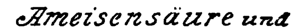
Methylalkohol, Äthylalkohol } mit Wasser.[2]
Essigsäure, Propionsäure }

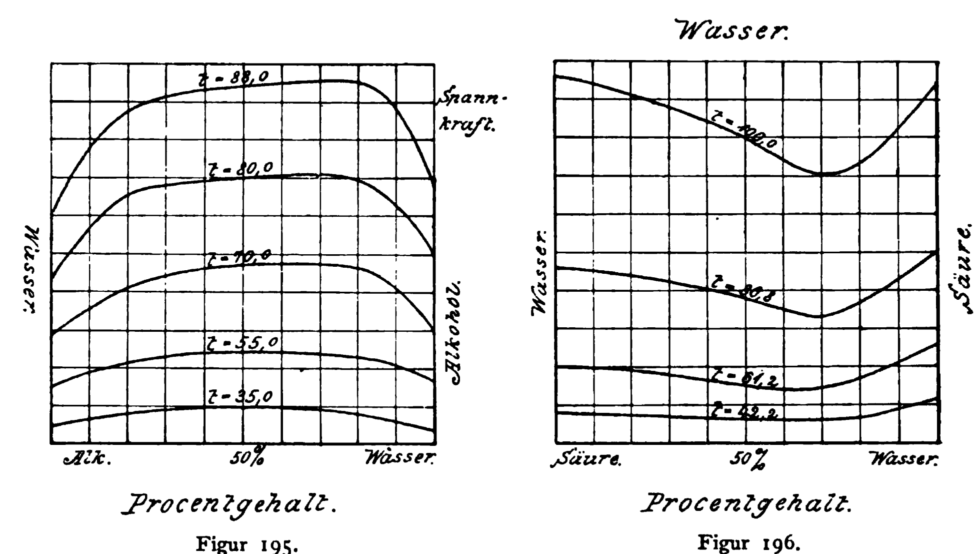
[1] D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14**. 34. 219. 1881. — [2] Von anderen Beobachtern untersuchte Mischungen dieses Typus sind folgende: Benzol mit Toluol (C. MANGOLD, Wien.

Digitized by Google

2. Typus, Kurven Figur 195 (Propylalkohol und Wasser). Die Gemische haben größere Spannkräfte, als jeder der beiden Bestandteile. Ein bestimmtes Gemisch hat also ein Maximum der Spannkraft, also ein Minimum des Siedepunkts.

Zu diesem Typus gehören Propylalkohol, Isobutylalkohol und Buttersäure.[1]





Figur 195. Figur 196.

3. Typus, Kurven Figur 196. Die Spannkräfte der Mischungen sind kleiner als die jedes der beiden Bestandteile. Das einzige Beispiel dafür bietet die obenerwähnte Mischung von Ameisensäure mit Wasser. Ein bestimmtes Gemisch hat also ein Minimum der Spannkraft.

Ber. **102.** [IIa] 1103. 1893), Äthyläther mit Wasser (J. P. JACOBSEN, Nyt Tydsskrift for Fysik Kopenhagen **3.** 288. 1898; Beibl. **23.** 402. 1899), weiter (C. D. HOLLEY, Journ. Amer. chem. Soc. **24.** 448. 1902):

Amylalkohol	und	Äthylbutyrat	Amyljodid	und	Bromoform
Amylalkohol	„	Bromoform	Amyljodid	„	Äthylbutyrat
Amylacetat	„	Äthylenbromid	Amylbromid	„	Äthylbutyrat
Amylacetat	„	Amyljodid	Amylbromid	„	Toluol
Amylacetat	„	Amylbromid			

[1] Eine ausführliche Zusammenstellung der Siedepunkte von Mischungen, die bei bestimmter Konzentration ein Minimum des Siedepunktes besitzen, gibt C. D. HOLLEY (Journ. Amer. chem. Soc. **24.** 448. 1902). Aus dieser Zusammenstellung sind folgende Angaben von Interesse:

Gemischte Substanzen				Mischung tiefster Siedepunkte		
I	Siedepunkt	II	Siedepunkt	Gehalt in %	Gehalt an	Siedepunkt
Amylbromid .	117,9	Amylalkohol .	129,0	12,7	Amylalkohol .	116,15
Isobutylalkohol	105	Amylbromid .	118,1	36,4	Amylbromid .	103,4
Propylalkohol .	95,5	Amylbromid .	118,1	29,3	Amylbromid .	94
Amylalkohol .	128,9	Amyljodid . .	146,5	48	Amyljodid . .	127,3

Bei der Mischung von CCl_4 und Methylalkohol fand S. YOUNG (Journ. Chem. Soc. **83/84.** 77. 1903) einen Minimumsiedepunkt von 55,6—55,9° bei dem Gemisch von etwa 19,6 CCl_4 und 20,4 Methylalkohol.

Digitized by Google

Aus diesen Resultaten folgert nun KONOWALOW: Jede Mischung, der ein Minimum oder ein Maximum der Spannkraft entspricht, hat bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung wie ihr Dampf.[1]

Mischungen, die zum Typus 1 gehören, geben niemals ein konstant siedendes Gemisch. Von welchem Mischungsverhältnis man auch ausgeht, bei fortgesetzter fraktionierter Destillation geht stets die Flüssigkeit von höherer Spannung rein über, die von kleinerer Spannung bleibt zurück.

Bei Gemischen vom Typus 2 erhält man durch fraktionierte Destillation ein Gemisch von minimaler Siedetemperatur, welches konstant siedet. Bei weiterer Destillierung des Rückstandes erhält man schließlich die eine der beiden Substanzen selbst.

Bei Gemischen vom Typus 3 erhält umgekehrt bei fortgesetzter Destillation der Rückstand die Zusammensetzung, die die minimale Spannkraft besitzt, das endliche Destillat aber ist dasjenige von beiden Bestandteilen, welches mit der ursprünglichen Mischung auf derselben Seite des Minimums liegt.

Für Flüssigkeiten, die sich nicht vollständig mischen, also Schichten bilden, leitet ferner KONOWALOW den Satz ab, daß jede von beiden Schichten dieselbe Spannkraft besitzen muß, obwohl sie ganz verschieden zusammengesetzt sind. Zum Beispiel bei Äthyläther und Wasser bildet die obere Schicht eine Mischung von 1 Teil Wasser und 33 Teilen Äther, die untere eine Mischung von 1 Teil Wasser und $^1/_{10}$ Teil Äther, beide aber hatten dieselbe Dampfspannung (432,2 und 430,1). Dasselbe gilt für alle untersuchten schichtenbildenden Substanzen. Daraus folgt, daß zwei Flüssigkeiten, die Schichten bilden, innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration immer dieselbe Siedetemperatur haben. Das gilt nicht mehr für Mischungen von mehr als zwei Flüssigkeiten.

4. Was die Mischungen vom Typus 1 betrifft, so ist für manche Körper die Kurve, welche die Spannkräfte aller Mischungen von verschiedenem Prozentgehalt verbindet, eine gerade Linie oder weicht wenig von einer solchen ab. So fand YOUNG[2], daß für Chlorbenzol und Brombenzol die Dampfspannungen P_1 und P_2 der beiden Komponenten mit der Dampfspannung P des Gemisches in dem Zusammenhang stehen, daß wenn p den molekularen Prozentgehalt von 1 bedeutet

$$P = \frac{p P_1 + (100 - p) P_2}{100}$$

ist. Dieselbe Formel gilt nahezu für die Gemische[3] von

Äthylacetat	und	Äthylpropionat	Benzol	und	Toluol
Toluol	„	Äthylbenzol	CCl_4	„	Benzol
n. Hexan	„	n. Oktan			

Bei Äthylalkohol und Wasser fanden NOYES und WORFEL einen Minimumsiedepunkt bei 96% Alkohol, so daß man durch Destillation nur diese 96%ige Mischung erreichen kann (Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (6) **4.** 521. 1902. Siehe weiter die Zusammenstellung von M. R. EBERSOLE, Journ. phys. Chemistry **5.** 239. 1901).

YOUNG und FORTEY haben die Eigenschaften der Mischungen der niedrigen Alkohole einerseits mit Wasser (S. YOUNG u. E. C. FORTEY, Journ. Chem. Soc. **81.** 717. 1902), andererseits mit Benzol (S. YOUNG u. E. C. FORTEY, Journ. Chem. Soc. **81.** 739. 1902) und mit Benzol und Wasser untersucht.

Zur Untersuchung kamen: Methyl-, Äthyl-, Isopropyl, Normalpropyl-, tertiärer Butyl-, Isopropyl- und Isoamylalkohol.

Mit Wasser bilden alle Alkohole außer Methylalkohol bestimmte Mischungen mit Siedepunktsminimum, mit Benzol ebenso alle außer dem Isoamylalkohol. Dagegen mit Benzol und Wasser bilden nur Äthyl-, Isopropyl-, tertiärer Butyl- und Normalpropylalkohol ternäre Gemische mit konstantem Siedepunkte.

[1] Siehe auch Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (6) **4.** 521. 1902. — [2] S. YOUNG, Proc. Chem. Soc. **18.** 107. 1902. — [3] S. YOUNG u. C. E. FORTEY, Journ. Chem. Soc. **83/84.** 45. 1903.

Digitized by Google

überhaupt gilt sie nahezu für Gemische von Flüssigkeiten, die nahe verwandt sind, nicht für andere Kombinationen. In einer folgenden Untersuchung zeigte YOUNG[1], daß die Abweichung D von den Graden um so größer ist, je größer die Differenz $\varDelta$ zwischen P_1 und P_2 ist. Auch der molekulare Prozentgehalt p_d der Substanz in der Mischung, die die größte Abweichung von den Graden zeigt, steigt mit $\varDelta$ und zwar nach der Formel

$$p_d = 50 + 0{,}18\,\varDelta \quad .$$

Bei 19 Flüssigkeitspaaren wurden diese Beziehungen untersucht.

5. Die theoretische Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf ist die, daß bei jeder Veränderung der Molekülzahl einer der beiden Phasen und Stoffe das thermodynamische Potential sich nicht ändert. Leider aber läßt sich für die Flüssigkeit, wenn sie eine beliebige Konzentration besitzt, ein Ausdruck für das thermodynamische Potential als Funktion von Druck, Temperatur und Konzentration nicht angeben. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, d. h. die Zahl der Moleküle des zweiten Stoffes sehr klein ist, gegenüber der des ersten Stoffes, so haben wir auf S. 681 die Bedingungen für das Gleichgewicht angegeben. Aus diesen Gleichungen läßt sich, aber eben nur für den Fall sehr verdünnter Lösungen, wie PLANCK[2] gezeigt hat, berechnen, wenn man die Dampfspannungen solcher Mischungen kennt, welche Zusammensetzung das Dampfgemisch hat, wenn die Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches konstant ist. Aus seinen Formeln berechnet PLANCK, daß bei dem Versuche von KONOWALOW über Ameisensäure und Wasser, bei dem die Konzentration des flüssigen Gemisches (Zahl der Moleküle Ameisensäure, dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle) 0,115 betrug, der Dampf bei den verschiedenen Temperaturen folgende Konzentration h_1' hatte:

$t =$	18,9	42,35	61,35	80,8	100,0
$h_1' =$	0,058	0,045	0,043	0,050	0,061.

Der Gehalt an Säure im Dampf ist ungefähr halb so groß, wie in der Flüssigkeit.

Umgekehrt lag bei Isobutylalkohol in Wasser, als die Flüssigkeit eine Konzentration 0,016 hatte, die Konzentration des Dampfes h_1' bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0,23 und 0,34, also war der Gehalt an Alkohol im Dampfe etwa 20mal so groß wie in der Flüssigkeit.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit, wie sie aus der PLANCKschen Formel sich ergibt, ist von WINKELMANN[3] experimentell untersucht worden, indem er die Brechungsexponenten der Flüssigkeit sowohl, wie die der aus dem Dampf kondensierten Flüssigkeit maß. Er untersuchte Mischungen von Propylalkohol und Wasser und fand die Formel von PLANCK im wesentlichen bestätigt.

C. Retrograde Kondensation.

6. Eine nur bei Flüssigkeitsgemischen, nicht bei reinen Flüssigkeiten auftretende Erscheinung ist die der sogen. retrograden Kondensation. Wenn man ein Dampfgemisch bei gegebener Temperatur durch Erhöhen des Druckes flüssig zu machen versucht, so tritt unter Umständen, d. h. bei bestimmten Temperaturen die eigentümliche Erscheinung ein, daß zwar zuerst durch Erhöhung des Druckes das Dampfgemisch zum Teil flüssig wird, daß aber dann durch weitere Anwendung des Druckes

[1] S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **83/84**. 68. 1903. — [2] M. PLANCK, Ztschr. f. phys. Chem. **2**. 705. 1888. — [3] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **39**. 1. 1890.

Digitized by Google

das Gemisch, statt sich weiter bis zuEnde zu kondensieren, vielmehr wieder dampfförmig wird. Diese Erscheinung, die in gewissen Grenzen der Temperatur und des Druckes stattfindet, hat von KUENEN den bezeichnenden Namen „retrograde Kondensation" erhalten. Sie wurde gelegentlich zuerst von CAILLETET[1] beobachtet, der ein Gemisch von 1 Vol. Luft und 5 Vol. CO_2 kondensierte und beobachtete, daß wenn diese Kondensation bei konstanter Temperatur langsam stattfindet, daß dann die Flüssigkeit sich zwar kondensiert, aber bei einem bestimmt höheren Druck wieder verschwunden ist. Durch Erniedrigung des Druckes erscheint die Flüssigkeit wieder. Der Druck, bei dem die Flüssigkeit, d. h. der Meniskus in der Röhre verschwindet, ist um so niedriger, je höher die Temperatur ist. Er fand folgende zusammengehörige Werte der Temperatur t und des Druckes p, bei dem die gebildete Flüssigkeit verschwindet

$t =$	$5{,}5^0$	10	13	18	19^0 C.
$p =$	132	124	120	113	110 Atm.

Auch bei Gemischen von Wasserstoff und Kohlensäure beobachtet CAILLETET[2] dieselbe Erscheinung.

Nahezu gleichzeitig und unabhängig machte VAN DER WAALS[3] dieselben Beobachtungen bei Gemischen von Luft und CO_2 und von CO_2 und ClH. Er fand z. B. bei einem Gemisch von 9 Vol. Luft und 1 Vol. CO_2, daß bei den Temperaturen t das Gemisch anfängt sich zu kondensieren bei dem Drucke p, und daß die Flüssigkeit wieder verschwindet bei dem Drucke p'

$t =$	2^0	19,2	20,4	29^0 C.
$p =$	72	72	72	77,5 Atm.
$p' =$	149	106	103	95 „

Bei einem Gemisch von 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. ClH ergab sich ebenso

$t =$	0^0	$29{,}5^0$ C.
$p =$	39	69 Atm.
$p' =$	198	115 Atm.

Dasselbe Verhalten ging auch aus einer posthum herausgegebenen Arbeit von ANDREWS[4] hervor, in der Mischungen von Stickstoff und CO_2 kondensiert wurden. Es ergab sich bei einem Gemisch von 3,43 Volumen Kohlensäure und 1 Volumen Stickstoff in derselben Bezeichnung

$t =$	$6{,}3^0$	$9{,}9^0$	$13{,}2^0$ C.
$p =$	68,7	76,6	91,6 Atm.
$p' =$	113,2	107,8	103,2 Atm.

7. Eine genaue Untersuchung dieser Erscheinung konnte erst stattfinden, als KUENEN[5] sich durch Einführung des Rührers in die Kompressionsröhre von den störenden Nebenerscheinungen bei der Kompression und insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes frei machte. Er zeigte die retrograde Kondensation bei Mischungen von Kohlensäure und Chlormethyl, dann[6] von Äther und Stickoxydul. VERSCHAFFELT[7] zeigte dann dasselbe bei Gemischen von Wasserstoff und Kohlensäure, und CAUBET[8] untersuchte auf Veranlassung von DUHEM Mischungen von CO_2 und SO_2, CO_2 und CH_3Cl, CH_3Cl und SO_2.

[1] L. CAILLETET, Journ. de Phys. (1) **9.** 192. 1880. — [2] L. CAILLETET, Journ. de Phys. (2) **2.** 389. 1883. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität. Leipzig 1881. p. 143. 1. Aufl. — [4] TH. ANDREWS, Phil. Trans. **178 A.** 45. 1887. — [5] J. P. KUENEN, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 38. 1893. — [6] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) **40.** 173. 1895. — [7] J. J. VERSCHAFFELT, Dissert. Leiden 1899. Aus Academie des Sciences d'Amsterdam 28. Dezember 1898. — [8] F. CAUBET, Ztschr. f. phys. Chem. **40.** 257. 1902.

Digitized by Google

D. Kritischer Faltenpunkt und Punkt des kritischen Kontakts. Faltenpunktskurve.

8. Die Erscheinung der retrograden Kondensation tritt in einem gewissen Bereich der Temperaturen auf und dieser Bereich ist bei einem Gemisch dasjenige, was bei einer einzigen Flüssigkeit der kritische Punkt ist. Um diese Erscheinungen genauer zu behandeln, bedienen wir uns ohne jede Theorie der graphischen Darstellungen der Beobachtungen, wie sie von DUHEM zuerst angewendet wurden.

Wir haben es, wie gesagt, hier mit einem System zu tun, das aus zwei Phasen besteht, von denen jede variable Zusammensetzung hat. Bezeichnen wir die Zahl der Moleküle (Grammoleküle) der zweiten Substanz (die eine höhere kritische Temperatur haben soll, als die erste), in dem Flüssigkeitsgemisch mit n_2, die des ersten mit n_1, so soll $n_2/(n_1 + n_2) = x$ die Konzentration des Flüssigkeitsgemisches genannt werden. Denn von x allein hängt die Zusammensetzung der Flüssigkeit ab, da die Konzentration der ersten Substanz gleich der Zahl der Moleküle der ersten Substanz, dividiert durch die Gesamtzahl, also gleich $n_1/(n_1 + n_2) = 1 - x$ ist. Ebenso sei $x' = n_2'/(n_1' + n_2')$ die Konzentration der dampfförmigen Phase. Wenn das ganze System gasförmig oder das ganze System flüssig geworden ist, so sind die Zahl der Moleküle der ersten bezw. zweiten Substanz

$$\nu_1 = n_1 + n_1' \quad , \qquad \nu_2 = n_2 + n_2'$$

und es soll dann

$$x = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

die mittlere Konzentration genannt werden.

9. Um die Eigenschaften eines solchen Gemisches bei der Kondensation und Verdampfung zu behandeln, wollen wir die Isothermen konstruieren und gehen von den wirklichen Zahlenwerten aus, die CAUBET[1] bei CO_2 und SO_2 gefunden hat. Wir denken uns ein Gemisch (z. B. aus CO_2 und SO_2), das eine bestimmte mittlere Konzentration x_1 (etwa 0,471) hat und das bei einer bestimmten Temperatur t (etwa 46,2°) untersucht werde, indem man etwa 1 g des Gemisches in eine CAILLETETsche Röhre bringt und das Volumen durch Druckzunahme verkleinert.

Wenn das Volumen groß ist, ist die ganze Substanz gasförmig, es ist nur eine Phase vorhanden, die Konzentration ist die mittlere x_1. Wird das Volumen verkleinert, so entsteht bei einem gewissen Volumen v_1 (20,33 ccm) ein Flüssigkeitstropfen. Durch weitere Verminderung des Volumens wächst die Flüssigkeitsmenge, man hat es mit zwei variablen Phasen (Konzentrationen x und x') zu tun, und wenn endlich das Volumen auf einen kleinen Wert gelangt ist v_2 (1,318 ccm), ist die ganze Substanz flüssig und hat wieder die mittlere Konzentration x_1.

Macht man dasselbe bei der Temperatur t' (56,8°), so fängt die Substanz an sich zu kondensieren, wenn das Volumen $v_1' = 14{,}101$ erreicht, sie ist vollständig flüssig bei dem Volumen $v_2' = 1{,}499$.

Bei $t'' = 70^0$ ist $v_1'' = 9{,}973$, $v_2'' = 1{,}607$.

Es ist also, wenn

$$t'' > t' > t$$

ist

$$v_1'' < v_1' < v_1 \qquad \text{und} \qquad v_2'' > v_2' > v_2 \quad .$$

Bei der Temperatur $t''' = 86^0$ erscheint bei $v''' = 5{,}917$ der erste Tropfen Flüssigkeit. Bei einem Volumen $v_x = 2{,}223$ ist das System noch nicht voll-

[1] F. CAUBET, Ztschr. f. phys. Chem. 40. 257. 1902.

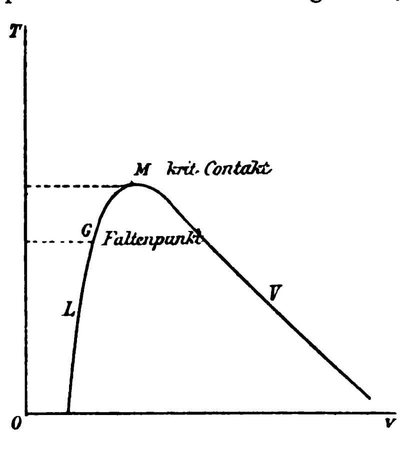
Digitized by Google

ständig flüssig, es sind noch zwei Phasen vorhanden, aber wenn man rührt, so zeigt es sich, daß in gewisser Hinsicht diese beiden Phasen zu einer einzigen werden. Dieser Zustand entspricht dem kritischen Zustande einer homogenen Flüssigkeit. In der Tat bezeichnet auch DUHEM[1] diesen Punkt als den kritischen Punkt. $t''' = 86^0$ ist nach DUHEM die kritische Temperatur, $v_{\varphi} = 2{,}223$ ist das kritische Volumen. Der zugehörige Druck ist der kritische Druck. Die Flüssigkeit hat bei der Temperatur 86^0 nur das kritische Volumen 2,223, aber der gesättigte Dampf hat zwei spezifische Volumina, nämlich 5,917 und 2,223. VAN DER WAALS dagegen bezeichnet den Punkt, der diesen Zustand charakterisiert, als den Faltenpunkt oder als den kritischen Faltenpunkt. Er nennt, und das soll auch hier geschehen, diese Temperatur die kritische Faltenpunktstemperatur, und bezeichnet die zugehörigen Werte des Volumens und Druckes als das kritische Faltenpunktsvolumen und den kritischen Faltenpunktsdruck.

Bei einer noch höheren Temperatur $t^{IV} = 88^0$ fängt das Gemisch bei $v_1^{IV} = 5{,}410$ an sich zu kondensieren. Bei weiterer Volumenverminderung nimmt die Flüssigkeitsmenge zu, aber dann bei weiterer Verminderung des Volumens nimmt die Flüssigkeitsmenge wieder ab und bei $v_2^{IV} = 2{,}295$ ist die Substanz wieder homogen, aber nicht flüssig, sondern gasförmig. Wir haben es mit retrograder Kondensation zu tun.

Dasselbe tritt bei $89{,}6^0$ und $91{,}4^0$ ein, bei welcher letzteren Temperatur die beiden Volumina 4,505 und 2,585 sind.

Bei 92,8 erscheint der Tropfen bei $v_1^{V} = 3{,}700$ und verschwindet sofort wieder. Der gesättigte Dampf hat nur ein spezifisches Volumen. Diese Temperatur wird von DUHEM die maximale Temperatur des Gemisches genannt, von VAN DER WAALS aber die Temperatur des kritischen Kontakts. Bei höheren Temperaturen ist unter keinen Umständen mehr Kondensation zu erzielen.



Figur 197.

10. Wenn wir (Fig. 197) in der vT-Ebene die spezifischen Volumina der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit bei jeder Temperatur aufzeichnen, so erhalten wir rechts auf der Kurve V die spezfischen Volumina des Dampfes, links auf der Kurve L die der Flüssigkeit. Oberhalb der durch G gehenden Parallele zur Abszisse sind zwei Volumina des Dampfes vorhanden. Die Kurve V biegt sich also um und im Punkte G verbinden sich die beiden Kurven V und L. Sie haben eine gemeinschaftliche Tangente, die aber nicht der Volumenachse parallel ist. Der Punkt G ist der Faltenpunkt des Gemisches. Dagegen ist die Tangente am maximalen Punkte M, dem Punkte des kritischen Kontakts, der Volumenachse parallel. Der Punkt G ist kein ausgezeichneter Punkt der Kurve VL.

Bei Temperaturen zwischen der Faltenpunktstemperatur und der Temperatur des kritischen Kontakts findet retrograde Kondensation statt.

11. Bei einer homogenen Substanz hat der kritische Punkt folgende beiden Eigenschaften zusammen:

1. Oberhalb der kritischen Temperatur ist keine Verflüssigung der Substanz möglich.

[1] P. DUHEM, Traité élementaire de mécanique chimique 1.

Digitized by Google

2. Am kritischen Punkte sind Flüssigkeit und Dampf identisch, haben insbesondere gleiche spezifische Volumina.

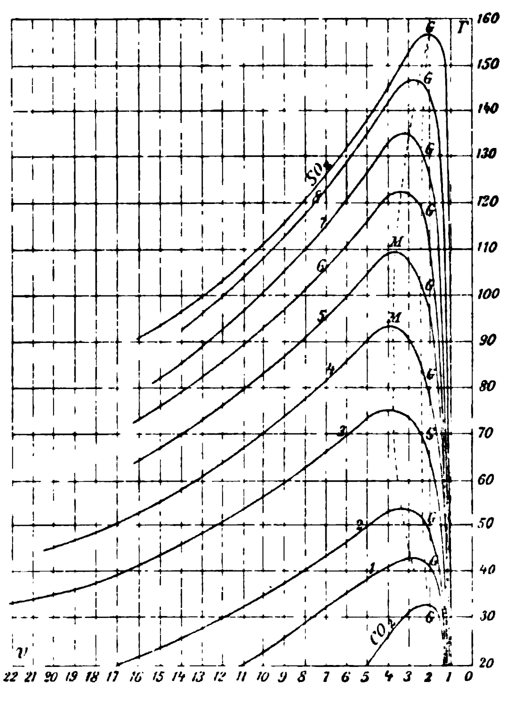
Bei einer gemischten Substanz dagegen verteilen sich diese beiden Eigenschaften auf zwei Punkte:

1. Oberhalb der Temperatur des kritischen Kontakts T_c ist keine Kondensation möglich.

2. Bei dem Faltenpunkt, dessen Temperatur $T_f < T_c$, wird Flüssigkeit und Dampf identisch, indem sie dort gleich spezifische Volumina besitzen.

Die kritischen Erscheinungen sind also in einem Gebiet der Temperaturen zwischen T_c und T_f enthalten. In demselben Gebiete findet retrograde Kondensation statt.

12. Untersucht man nun in derselben Weise alle möglichen Gemische, deren mittlere Konzentration zwischen $x = 0$ und $x = 1$ variiert ($x = 0$ reine Kohlensäure, $x = 1$ reines Schwefeldioxyd), nimmt man die dritte Achse als Achse der x und trägt man die entsprechenden Kurven für die spezifischen Volumina auf, so erhält man eine Fläche. Die entsprechenden Kurven für acht verschiedene Konzentrationen, wie sie CAUBET beobachtet hat und für $x = 0$ und $x = 1$, sind in Figur 198 gezeichnet und übereinander in der vT-Ebene aufgetragen. Die großen Volumina entsprechen dem Dampfzustande, die kleinen dem flüssigen. Die Dampfkurve geht an jeder Kurve bis zum Punkte G. Da die Kurven alle an verschiedenen Stellen auf der Achse der x errichtet sind, so kann man diese Punkte G alle verbinden. Dies gibt eine Kurve auf der Fläche, eine Kurve, die bei $x = 0$ und $x = 1$, den reinen Substanzen, an der höchsten Stelle der betreffenden Volumenkurve beginnt, dann aber auf dem steilen Abhange des Gebirges läuft. Diese Linie nennt VAN DER WAALS die (kritische) Faltenpunktskurve. Die höchsten Erhebungen aller einzelnen Kurven, die Punkte des kritischen Kontakts können ebenfalls durch eine Linie verbunden werden, die Linie des kritischen Kontakts. Diese läuft also auf dem Kamme des Gebirges.



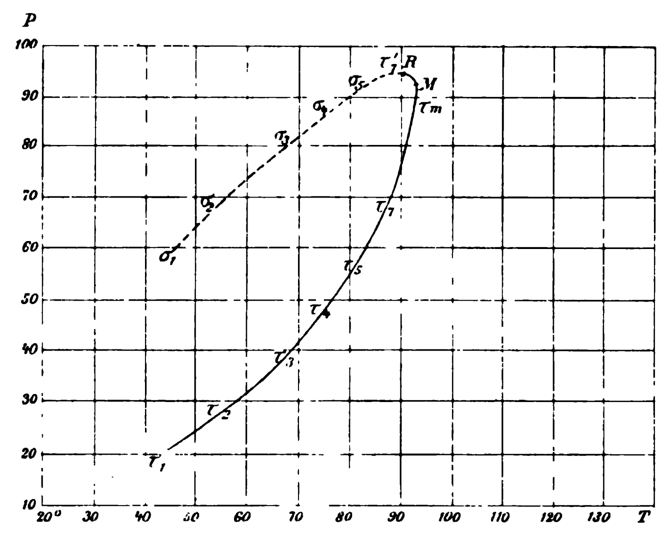
Figur 198.

E. Taupunkt und Siedepunkt.

13. Wenn man nicht T und v als Koordinaten in der Ebene annimmt, sondern was den Beobachtungen besser entspricht, T und P, Temperatur und Druck, also den Druck des Systems als Funktion der Temperatur darstellt, und dies für alle Konzentrationen von 0 bis 1 tut, so erhält man wieder eine Fläche. DUHEM hat zuerst diese sehr zweckmäßige Darstellung angegeben. Der Zusammenhang zwischen P und T bei einer bestimmten mittleren Konzentration x

Digitized by Google

ist folgender: Es sei die Temperatur eine niedrige (t etwa 46,2°), und der Druck P klein. Das System ist homogen gasförmig. Durch Erhöhung des Druckes bei derselben Temperatur kommt man zu einem Drucke P_1, bei dem die Substanz anfängt sich flüssig niederzuschlagen. Er ist in einem bestimmten Falle $P = 21{,}85$ Atm. bei $t = 46{,}2°$. Diesen Punkt bezeichnet DUHEM als den Taupunkt der Substanz. Es ist der Punkt τ_1 in der Figur 199. Wird der Druck weiter erhöht, so



Figur 199.

wird die ganze Substanz flüssig, und zwar ist die Kondensation vollendet bei derselben Temperatur bei dem Drucke 59,6 Atm. Diesen Punkt bezeichnet DUHEM als den Siedepunkt der Substanz. Er entspricht dem Punkte σ_1 der Figur 199. Während bei einer homogenen Substanz Taupunkt und Siedepunkt bei gleicher Temperatur denselben Druck haben, sind die Drucke hier wesentlich verschieden.

Ebenso entsprechen den

Temperaturen	die Taupunkte	Siedepunkte
56,8°	$\tau_2 = 29{,}6$ Atm.	$\sigma_2 = 69$ Atm.
70,4	$\tau_3 = 41$ „	$\sigma_3 = 82{,}4$ „
78,4	$\tau_4 = 49{,}8$ „	$\sigma_4 = 89{,}4$ „
83	$\tau_5 = 57{,}2$ „	$\sigma_5 = 92$ „

Bei der Temperatur 86° ist der Taupunkt 63,4 Atm. Die Flüssigkeit wird durch weiteren Druck allmählich an Menge größer, aber bei 93 Atm. verwandelt sich die ganze Masse in einen homogenen Zustand. Das ist der kritische Punkt von DUHEM, der Faltenpunkt von VAN DER WAALS. Bei der höheren Temperatur 88° ist der Taupunkt $\tau_7 = 68$ Atm., die Substanz kondensiert sich zuerst, ihre Menge geht durch ein Maximum, und nimmt dann wieder ab. Bei $P = 93{,}4$ Atm. ist die Substanz wieder gasförmig. Es ist also ein zweiter Taupunkt τ_7' entstanden, es hat retrograde Kondensation stattgefunden.

Bei noch höherer Temperatur gibt es zunächst immer zwei Taupunkte, nämlich:

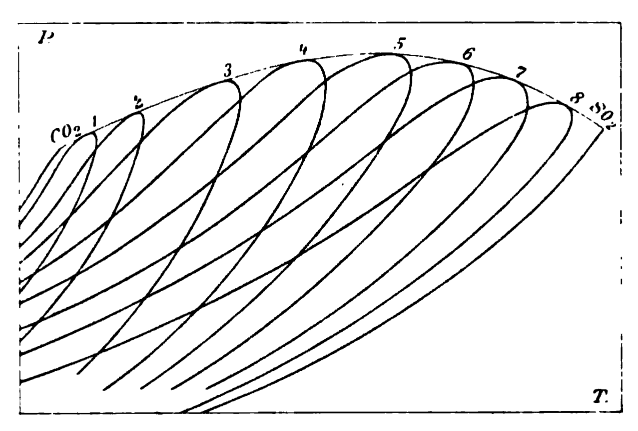
Temperatur	Taupunkt 1	Taupunkt 2
80,6°	71,8 Atm.	93,2 Atm.
91,4	76 „	92,2 „
92,8	87 „	87 „

Digitized by Google

Bei der Temperatur 92,8 fallen die beiden Taupunkte zusammen.

14. Verbindet man wie in Figur 199 alle Taupunkte miteinander, so erhält man die Taulinie für diese Konzentration, und verbindet man die Siedepunkte miteinander, so erhält man die Siedelinie für diese Konzentration. Der obengenannte Faltenpunkt ist derjenige Punkt, in welchem Taulinie und Siedelinie ineinander übergehen.

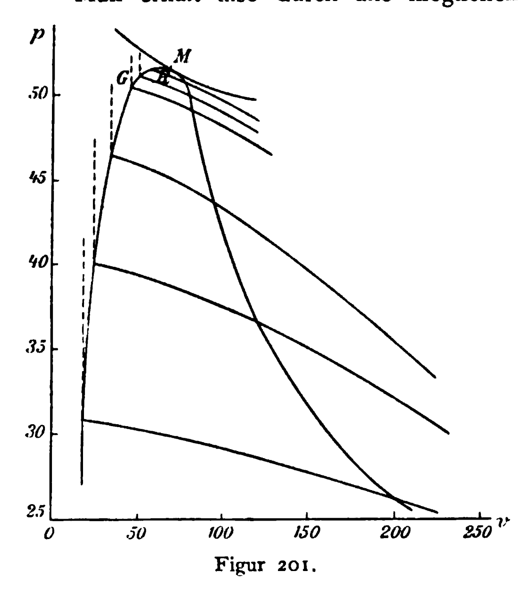
Macht man dieselbe Konstruktion für die verschiedenen Konzentrationen, die man auf der dritten Achse, der x-Achse, aufträgt, so erhält man lauter solche



Figur 200.

Kurven, die zu einer Fläche zusammentreten. Für die reinen Substanzen (CO_2 und SO_2), die den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ entsprechen, gehen diese Kurven in die Dampfspannungskurven über. Figur 200 zeigt die verschiedenen Kurven, aber alle in eine Ebene projiziert.

Man erhält also durch alle möglichen Mischungen eine Fläche, welche in der Ebene $x = 0$ und $x = 1$ in je eine scharfe Kurve ausgehen. Verbindet man alle Faltenpunkte auf dieser Fläche, so erhält man die Faltenpunktskurve. Das Gebirge, welches so dargestellt ist, besteht aus zwei Flächen, der Siedefläche und der Taufläche. Diese grenzen in der Faltenpunktslinie aneinander. Aber die Faltenpunktslinie läuft nicht auf dem Kamme des Gebirges. Außerdem haben die beiden Flächen noch die scharfen Endlinien gemeinsam, welche die Dampfspannungskurven der reinen Substanzen darstellen.



Figur 201.

15. Wenn man endlich für ein Gemisch die Isothermen zeichnet, also in der pv-Ebene, so erhält man folgendes Bild. Wie bei einer einheitlichen Substanz bestehen die Isothermen aus drei Teilen. Aber bei einer einheitlichen Substanz hat man für den gasförmigen Teil eine nahezu hyperbelförmige Kurve, daran schließt sich das Verdampfungsstück, welches eine gerade der Volumenachse parallele Linie gibt

Digitized by Google

und daran das flüssige Gebiet, welches eine steil aufgehende Kurve darstellt. Hier ist zunächst der Unterschied vorhanden, daß während der Kondensation der Druck nicht konstant bleibt, sondern wächst, z. B. in der untersten Isotherme (Figur 201) von etwa 22 Atm. auf etwa 32 Atm.

Auf jeder Isotherme ist zunächst ein Taupunkt und und ein Siedepunkt vorhanden. Auf den Isothermen höherer Temperatur aber sind zwei Taupunkte vorhanden. Verbindet man alle Taupunkte miteinander und alle Siedepunkte, so erhält man die stark gezogene Linie in Figur 201, welche den Grenzkurven bei einer einheitlichen Substanz entspricht. Diejenige Isotherme, welche durch den Faltenpunkt geht, ist nicht etwa eine solche, welche die Grenzkurven im obersten Punkte berührt und das Verdampfungsgebiet von dem gasförmigen Gebiete trennt, sondern sie ist eine mittlere Isotherme. Auch oberhalb derselben gibt es noch zwei Phasen. Aber oberhalb derselben sind zwei Taupunkte, nicht ein Tau- und ein Siedepunkt vorhanden. Oberhalb dieser Isotherme ist das Gebiet der retrograden Kondensation. Die schwarze Kurve ist über ihren höchsten Punkt hinaus, von rechts an gerechnet, bis zum Faltenpunkt Taulinie dann erst Siedelinie.

F. Die Faltenpunktskurve verschiedener Gemische.

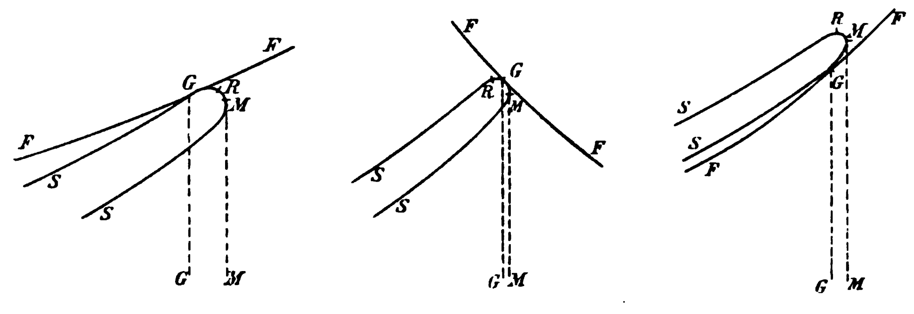
16. Der Punkt des kritischen Kontaktes M ist nicht notwendig der höchste Punkt auf der Tau-Siedekurve, sondern es können da, wie KUENEN[1] gezeigt hat verschiedene Fälle eintreten.

Die Faltenpunktskurve FF berührt immer die Grenzkurve (Tau-Siedekurve) im Faltenpunkte G. Der Punkt des kritischen Kontaktes M hat immer eine höhere Temperatur T_c als der Faltenpunkt (T_f).

Es können nun die Fälle eintreten:

1. Der höchste Punkt R der Grenzkurve liegt zwischen G und M (Figur 202).
2. R liegt vor G und M (Figur 203).
3. R liegt vor M und G (Figur 204).

Im ersten Fall ist der Faltenpunktsdruck kleiner als der Druck des kritischen Kontaktes, im zweiten Fall ist er größer. Aber er ist in beiden Fällen für seine, die Faltenpunktstemperatur, immer der Maximaldruck.



Figur 202. Figur 203. Figur 204.

Dagegen im dritten Fall ist er für die Faltenpunktstemperatur ein Minimum. Es gibt für dieselbe Temperatur noch einen höheren Druck. In diesem Falle müßte man eine neue Art der retrograden Kondensation erwarten. Durch Zunahme des Druckes würde man zuerst Dampf, nicht Flüssigkeit bilden, die Menge

[1] J. P. KUENEN, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 667. 1897.

Digitized by Google

des Dampfes würde erst zunehmen, dann abnehmen und schließlich verschwinden. Man hätte es mit retrograder Kondensation der zweiten Art zu tun.

Ein solches Verhalten konnte man bei Mischungen von zwei Substanzen erwarten, bei welchen die Substanz von höherer kritischer Temperatur auch bei einer bestimmten Temperatur höhere Dampfspannung hat als die andere Substanz von niedriger kritischer Temperatur. Dann würde man eine Faltenpunktskurve bekommen, wie in Figur 205. Die beiden Dampfspannungskurven $D_1 C_1$ und $D_2 C_2$ der beiden Substanzen enden in den kritischen Punkten C_1 und C_2. Zwischen diesen ist die Faltenpunktskurve $F_1 F_2$ so zu erwarten, wie es die Figur angibt. Und die Grenzkurve einer Mischung von mittlerer Konzentration könnte die Punkte G und M so haben, wie gezeichnet, so daß bei ihr retrograde Kondensation der zweiten Art eintreten könnte.

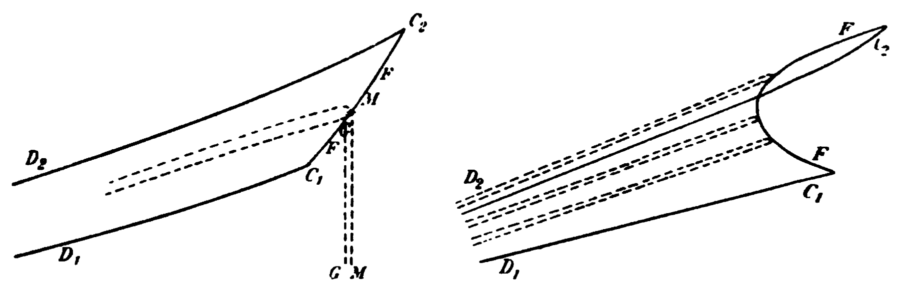
Die Auswahl solcher Substanzen ist nicht groß. Doch hat KUENEN gefunden, daß die Gase

Kohlensäure (krit. Temp. 31°)	Acetylen (krit. Temp. 35°)
Äthan (krit. Temp. 32°)	Stickoxydul (krit. Temp. 36°)

diese Bedingung erfüllen und hat infolgedessen die Mischungen untersucht

Äthan und Stickoxydul
Äthan „ Acetylen
Acetylen „ Stickoxydul.

17. Die untersuchten Mischungen zeigten nun aber ein ganz anderes Verhalten. Die Faltenpunktskurve bildet durchaus nicht die mehr oder minder geradlinige Verbindung von C_1 und C_2, sondern sie bildet eine unerwartet gekrümmte Kurve,



Figur 205. Figur 206.

wie in Figur 206, welche die Beobachtungen an Äthan und Stickoxydul zeigt. Die Kurve $D_1 C_1$ gibt die Dampfspannungskurve des Äthans, die Kurve $D_2 C_2$ die des Stickoxyduls. Die zwischenliegenden Mischungen haben Faltenpunkte, welche auf der gekrümmten Kurve FF liegen.

Es ergibt sich daraus folgendes:

1. Die Grenzkurven der Gemische liegen nicht alle unterhalb der NO_2-Kurve, sondern zum Teil oberhalb. Ein Gemisch, welches etwa 0,20 Äthan enthält, hat maximale Dampfspannung.

2. Die kritische Faltenpunktstemperatur der Gemische liegt nicht durchaus zwischen den kritischen Temperaturen von NO_2 und C_2H_6, sondern es gibt Gemische, deren kritische Faltenpunktstemperatur kleiner ist als die des Äthans. Dasselbe gilt auch für die Temperaturen des kritischen Kontakts, die sich hierbei wenig von der Faltenpunktstemperatur unterscheidet. (Die Grenzkurven sind also sehr schmal.) Fügt man wenig Stickoxydul (krit. Temp. = 36°) zu Äthan (krit. Temp. 32°), so wird die kritische Faltenpunktstemperatur kleiner als 32°.

Die retrograde Kondensation zweiter Art, die in einigen Fällen hätte ein-

Digitized by Google

treten müssen, konnte nicht beobachtet werden, weil die Grenzkurven sehr schmal sind und störende Einflüsse vorhanden sind.

Es ist dieser unerwartete Verlauf der Faltenpunktskurve ganz entsprechend dem Verlauf der KONOWALOWschen Kurven für die gewöhnliche Siedetemperatur.

18. Mischt man zu einem Dampf ein Gas, dessen kritische Temperatur sehr tief liegt, z. B. Luft oder Wasserstoff, so liegt die kritische Faltenpunktstemperatur des Gemisches im allgemeinen zwischen den beiden stark voneinander abweichenden kritischen Temperaturen und es folgt also der Satz:

Durch die Beimischung eines indifferenten Gases wird die kritische Temperatur einer Substanz erniedrigt, so daß es nicht möglich ist, in diesem Falle einen Dampf bei Temperaturen zu kondensieren, bei denen sonst eine Kondensation leicht auszuführen ist.

So beobachtete CAILLETET[1], daß ein Gemisch von 1 Vol. Luft und 5 Vol. Kohlensäure erst bei Temperaturen unter 21° flüssig gemacht werden konnte, während reine Kohlensäure bei Temperaturen bis zu 31° sich verflüssigen läßt.

Ein Gemisch von 1 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Luft wurde bei 0° noch durch den Druck von 400 Atm. nicht flüssig. Die kritische Temperatur scheint also tiefer als 0° zu liegen.

Ebenso zeigte ANDREWS[2], daß ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff bei der Temperatur von 7,6° noch durch den Druck von 283,9 Atm. nicht flüssig wird, während reine Kohlensäure bei dieser Temperatur schon durch 42,5 Atm. kondensiert wird.

CAILLETET und HAUTEFEUILLE[3] untersuchten Mischungen von Kohlensäure mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Cyan und fanden Ähnliches.

HANNAY[4] fand, daß die kritische Temperatur durch Beimischung eines fremden Gases etwas erniedrigt, der kritische Druck aber ganz bedeutend gesteigert wird. Es verschwand z. B. der Meniskus bei reinem Alkohol bei der Temperatur 235,47° und dem Druck 67,07 Atm. Als aber Wasserstoff zugemischt war, verschwand der Meniskus bei 230,8° und dem Druck 163,5 Atm.

Ebenso war bei

	CS_2 rein	CS_2 mit Wasserstoff	CS_2 mit Stickstoff
kritische Temperatur ϑ . .	277,68°	274,93°	273,12°
kritischer Druck	78,14 Atm.	174,54 Atm.	141,45 Atm.

[1] H. LE CAILLETET, Journ. de Phys. (1) 9. 192. 1880. — [2] TH. ANDREWS, Phil. Mag. (5) 1. 78. 1876; Phil. Trans. 178 A. 45. 1887. Die Versuche gaben die Isothermen bei 2,7°, 7,5°, 31,3° und 48,4°. MARGULES (Wien. Ber. 97. 1888), GALITZINE (WIED. Ann. 41. 588. 1890) und TSURUTA (Phil. Mag. (5) 36. 438. 1893) haben diese Versuche berechnet. In der CLAUSIUSschen Formel

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{T(v + \beta)^2}$$

wurden von MARGULES berechnet

$$R = 0{,}003674 \quad , \qquad K = 0{,}953 \quad ,$$
$$\alpha = 0{,}0014 \quad , \qquad \beta = 0{,}00015 \quad .$$

Die Formel schließt sich den Versuchen sehr gut an.

Wenn man die Formel weit über das Beobachtungsintervall ausdehnen dürfte, so würde die kritische Temperatur danach sein

$$\vartheta = 222{,}55^\circ\,(\text{absolut}) = -\,50{,}45^\circ\,\text{C} \quad .$$

ANDREWS selbst fand, daß sie unter − 20° liegt. Das Gemenge verhält sich übrigens in den untersuchten Temperaturen im wesentlichen wie ein einfaches Gas. Die Kurven gleicher Volumina sind z. B. gerade Linien. — [3] L. CAILLETET und P. HAUTEFEUILLE, C. R. 92. 901. 1881. — [4] J. B. HANNAY, Proc. Roy. Soc. 33. 294. 1882.

Digitized by Google

Ferner bei

	Methylalkohol rein	Methylalkohol und Wasserstoff	Methylalkohol und Stickstoff
kritische Temperatur ϑ . . .	232,76°	230,14°	227,12°
kritischer Druck	72,85 Atm.	128,60 Atm.	193,40 Atm.

Diese Versuche sind nicht im Einklang mit den obigen von Cailletet und Andrews, nach denen man eine sehr bedeutende Erniedrigung von ϑ durch Beimischung von Wasserstoff oder Stickstoff erwarten sollte.

Daß die Mischungsregel von Strauss-Pawlewski (oben S. 850) für die kritischen Temperaturen nicht allgemein gilt, folgt aus dem zuweilen merkwürdigen Verlauf der Faltenpunktskurve.

G. Die Theorie der binären Gemische von van der Waals.[1]

19. So wie für eine einzelne Flüssigkeit die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

den Verlauf aller Erscheinungen der ungesättigten Dämpfe, der Kondensation und Verdampfung, sowie der Flüssigkeiten im großen und ganzen vollkommen angibt, bis auf Abweichungen, die durch kleine Variabilitäten von b und auch a erklärt werden können, so nimmt van der Waals an, daß auch für ein binäres Gemisch, welche die Konzentration x besitzt (unter x ist die numerische Konzentration derjenigen Substanz verstanden, welche den höheren kritischen Punkt besitzt), dargestellt werde durch

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = MRT \quad ,$$

wo M die Gesamtmasse des Systems ist. Über die Abhängigkeit von a_x bezw. b_x von x macht er die spezielle Hypothese, daß

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2$$
$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2$$

ist, so daß also sechs Konstanten hierbei auftreten. Um nun die Eigenschaften einer solchen binären Mischung zu ermitteln, welche ein aus zwei Phasen bestehendes System darstellt, untersucht er die freie Energie ψ desselben. Die freie Energie ψ wird als Funktion von v, T und x dargestellt, $\psi = \psi(v, x, T)$.

Da nun, wenn die freie Energie bekannt ist, der Druck $p = -\partial\psi/\partial v$ ist [oben p. 603, Formel (11)], so ist

$$-\frac{\partial\psi}{\partial v} = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2} \quad ,$$

also

$$\psi = -MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + f(x) \quad .$$

[1] Diese Theorie ist ausführlich gegeben in J. D. van der Waals Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands 2. Anfl. II. Teil. Leipzig 1900. Doch ist die Übersetzung aus dem Holländischen derartig, daß sie an vielen Stellen kaum verständlich ist. Einen Abriß seiner Theorie gab van der Waals in Congrès de physique 1. 583. Paris 1900.

Digitized by Google

Die bei der Integration unbestimmt bleibende Funktion von x läßt sich dadurch bestimmen, daß man ψ auf denjenigen Fall anwendet, in welchem die beiden Gase, von den Massen $M(1-x)$ und Mx, so ausgedehnt sind, daß sie dem MARIOTTEschen Gesetz genügen. Dann ergibt sich in bekannter Weise

$$f(x) = MRT[(1-x)\log(1-x) + x\log x]$$

und so wird allgemein

$$\psi = -MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT[(1-x)\log(1-x) + x\log x]$$

oder anders geschrieben

$$\psi = -MRT(1-x)\log\frac{v-b_x}{1-x} - MRTx\log\frac{v-b_x}{x} - \frac{a_x}{v} \quad .$$

Die allgemeine Formel

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = MRT$$

mit den Ansätzen für a_x und b_x kann man zunächst im homogenen gasförmigen Zustand des Gemenges prüfen. Solche Messungen sind von KUENEN[1] an Mischungen von Kohlensäure und Chlormethyl, von VERSCHAFFELT[2] an Mischungen von Kohlensäure und Wasserstoff und von QUINT[3] an Mischungen von Äthan und Chlorwasserstoff ausgeführt worden. Sie haben aus ihren Messungen auch die sechs Konstanten berechnen können.[4]

Das VAN DER WAALSsche Gesetz zeigt zunächst, daß das DALTONsche Gesetz nur eine Annäherungsregel ist. Die Summe der Partialdrucke zweier Gase, wenn jedes von ihnen allein in dem betreffenden Raume wäre, soll nach DALTON gleich dem wirklichen Gesamtdruck sein. In Wirklichkeit ist aber $p_1 + p_2 - p$ von Null verschieden. Die Abweichungen sind ebenso groß, wie bei einem einzelnen Gase die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz. Schon aus den Versuchen von ANDREWS[5] über das Gemenge von 3 Vol. CO_2 und 4 Vol. N und von 3,43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff ging das hervor. Die Beobachtungen von ANDREWS, insbesondere die Druckmessungen, die mit einem Wassserstoffmanometer ausgeführt wurden, sind von GALITZINE[6], MARGULES[7] und TSURUTA[8] berechnet worden. Es ergab sich, daß im allgemeinen die Summe der Partialdrucke beider Substanzen größer ist als der beobachtete Gesamtdruck. Dasselbe fanden GUGLIELMO und MUSINA[9] bei Mischungen von Ätherdampf mit Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, ferner bei Schwefelkohlenstoffdampf mit Luft. Doch kommt nach den Beobachtungen BRAUNS[10] auch der umgekehrte Fall vor, daß der beobachtete Gesamtdruck kleiner ist als die Summe der Partialdrucke.

20. Die umfangreichsten Untersuchungen beziehen sich aber nicht auf die homogenen Zustände des Gemisches, sondern im Gegenteil auf die zusammen existierenden Phasen. Diese Untersuchung ist vollständig erledigt durch die Kenntnis der Funktion ψ. Für eine gegebene Temperatur T läßt sich ψ als eine Fläche darstellen, wenn man auf der einen von drei Koordinaten die x, auf der zweiten die v, auf der dritten ψ selbst aufträgt. Indem man eine Tangentialebene an diese Fläche legt, welche sie in zwei Punkten berührt, erhält man die

[1] J. P. KUENEN, Habilitationsschrift. Leiden 1892. — [2] J. J. VERSCHAFFELT, Versl. k. Ak. van Wet. Amsterdam 1899. Dissertation 1899; Ztschr. f. phys. Chem. **31.** 97. 1899. — [3] A. QUINT GZN, ibid. 1899. Dissertation 1900. — [4] Siehe auch D. BERTHELOT, Journ. de Phys. (3) **8.** 521. 1899; C. R. **128.** 1229. 1899; **130.** 115. 1900. — [5] TH. ANDREWS, Phil. Trans. **178** A. 45. 1887. — [6] B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** 595. 1890. — [7] M. MARGULES, Wien. Ber. **98.** Juni 1889. — [8] K. TSURUTA, Phil. Mag. (5) **36.** 438. 1893. — [9] G. GUGLIELMO u. V. MUSINA, Riv. sc. industr. Firenze **19.** 185. 1887. — [10] F. BRAUN, WIED. Ann. **34.** 943. 1888.

Digitized by Google

beiden koexistierenden Phasen nach Konzentration und Dichtigkeit und kann ebenso auch den Druck, der dabei existiert, analytisch finden. Der Auseinandersetzung dieser Theorie ist das Werk von VAN DER WAALS gewidmet. Die wesentlichsten Tatsachen über die Verdampfung von Mischungen, über Faltenpunktskurven und kritischen Kontakt finden sich in der Theorie. Ausführliche Prüfungen der Theorie haben die Arbeiten des Leydener Laboratoriums unter der Leitung von KAMERLINGH-ONNES gebracht, die sich zum Teil direkt auf die Darstellung der VAN DER WAALSschen ψ-Fläche erstreckten. Es muß jedoch genügen, von diesen Arbeiten hier nur eine Zusammenstellung der Literaturangaben zu machen, ebenso wie auf die Untersuchungen über ternäre Mischungen nur hingewiesen werden kann, über welche ebenfalls VAN DER WAALS einige theoretische Untersuchungen angestellt hat.

Weitere Literatur.

J. P. KUENEN, Beibl. **16.** 501; **17.** 21. 535; **18.** 990; **19.** 152. 865; Phil. Mag. (5) **44.** 174. 1897; Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 38. 1893; **24.** 667. 1897. — CH. M. HARTMANN, Beibl. **23.** 21. 955; **24.** 1262; Dissert. Leiden 1898. — N. QUINT GZN, Beibl. **23.** 959; **24.** 1090. — J. J. VERSCHAFFELT, Beibl. **23.** 472; Dissert. Leiden 1899. — E. H. J. CUNÄUS, Beibl. **24.** 177. — F. CAUBET, C. R. **130.** 167. 828. 1900; **131.** 108. 1900; Ztschr. f. phys. Chem. **40.** 257. 1902. — E. C. C. BALY, Phil. Mag. (5) **49.** 517. 1899. — P. A. KOHNSTAMM u. DALFSEN, Beibl. **25.** 934. — J. P. KUENEN, ibid. **25.** 681. — J. v. ZAWIDSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 129; siehe P. DUHEM, ibid. 722. 1900; **36.** 237. 1901. — F. A. SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 459. 1900; **36.** 257. 413. 710. 1901; **37.** 129. 1901; **38.** 227. 1901; **39.** 485. 1902; **40.** 440. 1902; **41.** 331. 1903; **43.** 671. 1903. — H. KAMERLINGH-ONNES, Comm. Lab. Leyden **59.** 1. 1900. — H. KAMERLINGH-ONNES und H. REINGANUM, ibid. p. 25. — CH. M. HARTMANN, ibid. Nr. 64. 5 pp. 1900. — J. J. VERSCHAFFELT, ibid. Nr. **65.** 7 pp. 1900. W. H. KEESOM, ibid. **75.** 18 pp. 1902; **79.** 1902; Beibl. **26.** 560; **27.** 41. — J. J. VERSCHAFFELT, Beibl. **27.** 335. 929; **28.** 405. 767. — H. KAMERLINGH-ONNES und C. ZAKRZEWSKI, Comm. Lab. Leyden Suppl. Nr. 8. 1904; ibid. Nr. 92. — J. P. KUENEN, Beibl. **27.** 739. 1903. — J. D. VAN DER WAALS, ibid. **27.** 42. 1903. — W. H. KEESOM, Comm. Lab. Leyden **88.** 1904. — J. KORTEWEG, Beibl. **27.** 929. — E. CHARABOT u. J. ROCHEROLLES, C. R. **135.** 175. 1902. — J. P. KUENEN u. W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) **4.** 116. 1902. — BAKHUIZEN ROOZEBOOM, Beibl. **28.** 404. 769. 1903. — J. J. v. LAAR, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 129. 1904. — F. A. SCHREINEMAKERS, ibid. **47.** 445; **48.** 287. 1904. — J. P. KUENEN, Beibl. **28.** 768. — H. KAMERLINGH-ONNES, ibid. **28.** 407. — J. v. ZAWIDSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 21. 1903 — P. DUHEM, ibid. **48.** 241. 1904. — B. C. BURT, Journ. Chem. Soc. **85.** 1339. 1904; Beibl. **29.** 771. 1905. — J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. (2) **8.** 69. 1903; Beibl. **29.** 242. 957. — G. C. GERRITS, Beibl. **29.** 242. — J. J. v. LAAR, ibid. **29.** 953. 954. 955. 1158. 1905.

Digitized by Google

Sachregister.[1]

A

[1] Die Zahlen geben die Seiten an.

Digitized by Google

B

Digitized by Google

C

D

Digitized by Google

E

Digitized by Google

F

G

Digitized by Google

H

I

J

K

Digitized by Google

L

Digitized by Google

M

Digitized by Google

N

O

P

Q

Digitized by Google

R

S

Digitized by Google

T

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

U

Digitized by Google

V

Digitized by Google

W

Digitized by Google

Digitized by Google

X

Z

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

DUE NOV 23 1914

DUE JUL 2 1915

DUE MAY 2 1921

DUE APR 27 '48


Digitized by Google

